



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사학위논문

Synthesis of Ta-doped TiO_2 Nanorods

and Ta: TiO_2 / Fe_2O_3 Heterostructure for PEC Application

2014년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

유진수

Synthesis of Ta-doped TiO_2 Nanorods
and Ta: TiO_2 / Fe_2O_3 Heterostructure for PEC Application

지도교수: 홍 성 현

이 논문을 유진수 석사학위 논문으로 제출함

2014 년 7월

서울대학교 대학원

재료공학부

유 진 수

유진수의 석사학위 논문을 인준함

2014 년 9월

위 원 장 남 기 태 (인)

부 위 원 장 홍 성 현 (인)

위 원 장 장 호 원 (인)

초 록

Synthesis of Ta-doped TiO_2 Nanorods and $\text{Ta}:\text{TiO}_2$ / Fe_2O_3 Heterostructure for PEC Application

Jinsu You

Department of Material Science and Engineering

Seoul National University

최근 화석연료의 고갈과 환경오염의 문제가 대두됨에 따라 친환경적인 에너지에 대한 연구의 필요성이 제기되고 있다. 그 중에서도 태양에너지를 수소에너지로 전환할 수 있는 광 촉매를 이용한 기술은 안전하며 간단하고 부산물이 없다는 점에서 재생에너지로써 매우 효과적인 방법이다. [1]

활발하게 연구되는 광 촉매 물질은 Fe_2O_3 [2], WO_3 [3], CdS [4] 등 이 있는데 그 중에서도 TiO_2 는 1972년 단 결정 전극에 빛을 비추면 물이 분해된다는 보고가 광 촉매 연구의 시작이 되었으며아직까지도 다양한 방법으로 연구가 진행되고 있다. [5, 6] TiO_2 의 경우 morphology를 조절하기 쉽고 electron과 hole diffusion length가 다른 물질에 비해 긴 편이라 recombination을 억제하는 방법에서 큰 장점이 있다. 하지만 TiO_2 는 저항이 매우 커서 생성된 electron이 FTO기판에서 빠져나가기 힘들어

recombination 이 일어나 photo-catalytic efficiency을 상당히 떨어뜨리는 단점이 있기 때문에 Ta이나 Nb 등 여러 atom을 TiO_2 에 doped을 하여 저항을 낮추는 등의 이를 극복하고자 하는 연구가 필요한 시점이다.[7, 8]

본 연구에서는 FTO 기판 위에 TiO_2 를 hydrothermal 방식으로 성장하였고, 표면적을 넓힐 수 있는 1D structure의 구조로 합성하여 물과 반응하는 영역을 넓혀 water splitting을 더 잘할 수 있도록 설계를 하였다. 특히Tantalum을 doped 시켜 TiO_2 의 conductivity를 향상 시켜 electron 이 보다 더 흐를 수 있게 하여 photo-catalytic property의 향상을 하도록 하였다. 또 Tantalum 이 doped 된 TiO_2 의 향상을 위해 Fe_2O_3 와 이종접합을 하여 특성의 향상을 이끌어 내었다.

본 석사 졸업논문에서는 nanorod로 성장시킨 TiO_2 와 Ta이 doped된 TiO_2 를 비교하여 미세구조의 변화 및 특성 향상에 대해 논하고 이를 더 향상시킬 수 있는 방안으로서 Fe_2O_3 와 이종접합을 하여 더 향상된 광촉매를 합성할 수 있었다.

Keywords: Photo catalyst, Water splitting, Ta doped TiO_2 , Conductivity, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ photo anode

Student number:2012-23149

목 차

초록.....	i
List of figures.....	iv
1. 서론.....	1
2. 문헌연구.....	4
2.1. 물 분해 연구.....	4
2.1.1. 물 분해의 기본 원리.....	5
2.1.2. 광 촉매의 종류.....	6
2.1.3. 광 촉매의 특성 측정.....	9
2.1.4. 광 촉매의 성능 평가.....	10
2.2. TiO_2 광 촉매.....	11
2.2.1. 일 차원적 나노 구조를 가지는 TiO_2	12
2.2.2. TiO_2 의 합성방법.....	13
2.2.3. TiO_2 의 특성 향상을 위한 도핑 효과.....	15
2.2.4. TiO_2 의 특성 향상을 위한 이중접합.....	16
3. 실험방법.....	33
3.1. 시편의 준비.....	33
3.2. 특성 평가.....	35
4. 결과 및 고찰.....	38
4.1. HCl 농도에 의한 영향.....	38
4.2. 공정 시간에 의한 영향.....	42
4.3. 도핑 농도에 의한 영향.....	47
4.4. 이중 접합에 의한 영향.....	69
5. 결론.....	74
6. 참고문헌.....	76
Abstract.....	85

List of Figures

그림 2.1 Possible scheme for large-scale H ₂ production via solar water spitting.....	18
그림 2.2 (A) PEC water splitting using TiO ₂ photoanode, and (B) a short-circuit model of PEC cell.....	15
그림 2.3 Basic principle of water splitting.....	20
2.4 Schematic energy diagrams of photocatalytic water splitting by one-step and two-step photoexcitation systems.....	21
2.5 PEC water splitting using (a) photoanode and (b) photocathode.....	22
그림 2.6 Relationship between band structure of semiconductor and potential of water splitting.....	23
그림 2.7 Transmission electron micrograph of TiO ₂ particles used in thin film production.....	24
그림 2.8 Various 1-D nano structures of TiO ₂ , (A)nanotube, (B)nanorod.....	25
그림 2.9 Effects of particle size and boundary on photo catalytic activity.....	26
그림 2.10 FESEM images of vertically oriented self-organized TiO ₂ nanowire array grown on FTO coated glass using nonpolar solvent.....	27
그림 2.11 (A) SEM image of vertically aligned TiO ₂ nanowire arrays prepared on a FTO substrate (B)TiO ₂ and H:TiO ₂ nanowires annealed in hydrogen at various temperatures (300, 350, 400, 450, 500, and 550 C), (C) Measured photocurrent density for H:TiO ₂	28
그림 2.12 (A) Ta doped TiO ₂ nanorods for DSSCs and (B) Nb doped TiO ₂	

nanotube for water splitting.....	29
그림 2.13 Solar radiation spectrum.....	30
그림 2.14 Ideal photo catalytic property of Fe_2O_3	31
그림 2.15 Schematic band gap structure of $\text{Ta}:\text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$	32
그림 3.1 (a) schematic structure of TiO_2 , and (b) experimental condition (c)schematic structure of $\text{Ta}:\text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$	33
그림 4.1 Surface morphology of TiO_2 absence of nonpolar solvent (a)FESEM images of oriented rutile TiO_2 nanorod film grown on FTO substrate for 20hours, (b)HRTEM image of a single TiO_2 nanorod.....	40
그림 4.2 Surface morphology of TiO_2 with controlling ratio of HCl and D.I water (a)10:10, (b)12:8, (c)17:3, and (d)20:0.....	41
그림 4.3 Cross section image of Ta doped TiO_2 with controlling processing time (a)1 hour, (b)2 hours, (c)3 hours.....	43
그림 4.4 Thickness change with controlling process time.....	44
그림 4.5 Photo-catalytic properties difference by changing process time.....	45
그림 4.6 (a) a-axis (triangles) and c-axis (circles) lengths of $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ thin films as functions of Ta content, (b) Resistivity of $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ at room temperature as a function of x. The inset shows resistivity vs temperature curves for $x = 0$	57
그림 4.7 Surface morphology of Ta doped TiO_2 with increasing Ta precursor contents(a)0 ml, (b)0.001 ml, (c)0.01 ml, and (d)0.1ml.....	58
그림 4.8 (black line)Calculation of atomic percent with increasing Ta precursor and, (red line)ICP analysis of Ta doped TiO_2	59
그림 4.9 (black line)Calculation of atomic percent with increasing Ta precursor and, (red line)ICP analysis of Ta doped TiO_2	60
그림 4.10 Calculated band gap of Ta doped TiO_2 by UV-VIS with	

increasing doping concentration.....	61
그림 4.11 Photo catalytic properties of Ta doped TiO_2 using Ag/AgCl reference electrode.....	62
표 4.12 Calculated photo conversion efficiency and measured open circuit voltage.....	63
그림 4.13 Schematic formation of a Schottky junction in TiO_2 photo anode.....	64
그림 4.14 Mott–Schottky plot of Ta doped TiO_2 on FTO.....	65
그림 4.15 Mott–Schottky plot and measured carrier concentration, space charge layer, and flat band potential.....	66
그림 4.16 J–E curve during the chopping illumination for un–doped and Ta doped TiO_2 at -0.7 V , -0.4 V , 0 V , 0.4 V	67
그림 4.17 (a) Sheet resistance measure by 4 point probe and (b) Nyquist plot for Ta doped TiO_2 at open circuit voltage.....	68
그림 4.18 Surface morphology of Ta: TiO_2 / Fe_2O_3	71
그림 4.19 Phase analysis of Fe_2O_3 using XRD.....	72
그림 4.20 J–E characterization of Ta: TiO_2 / Fe_2O_3 , and TiO_2 / Fe_2O_3 under illumination.....	73

1. 서 론

최근 화석 연료의 고갈과 환경오염의 문제가 대두됨에 따라 친환경적인 에너지에 대한 연구의 필요성이 제기되고 있다. 에너지 문제와 친환경적인 에너지 자원을 동시에 해결할 수 있는 광 촉매 연구는 이를 바탕으로 연구의 목적을 가진다. 무한한 자원인 태양에너지와 물을 이용하여 수소에너지로 전환 할 수 있는 물 분해를 이용한 기술은 비교적 안전하고 부산물이 없다는 점에서 재생에너지로써 매우 효과적인 방법으로 알려져 왔다.

물 분해는 1972년 Fujishima와 Honda가 TiO_2 의 단 결정 전극에 자외선 빛을 비추었을 때 물이 전기 화학적으로 수소와 산소로 분해가 된다는 연구가 처음 보고된 이후 [5] 다양한 물질과 다양한 방법으로 연구를 진행해 왔다. 특히 Fe_2O_3 [1], WO_3 [3], BiVO_4 [9]와 같이 Band gap이 가시광선과 자외선의 빛을 흡수하기에 적합한 3eV이하의 금속산화물이 이용되고 있다.

이 중에서도 TiO_2 는 다른 물질에 비해 싸고 재사용 할 수 있으며 특히 산과 알칼리 용액에서도 화학적 안정성을 보여 많이 사용되고 연구 되어왔다. 또 TiO_2 의 경우 morphology를 조절하기 쉽고 electron과 hole diffusion

length 가 다른 물질에 비해 긴 편이다. 하지만 TiO_2 는 자체적인 저항이 매우 크기 때문에 생성된 electron이 물질 내에서 빠져 나가기 힘들고 recombination이 일어나기 때문에 물분해적 특성의 감소를 보인다. 따라서 이를 극복하고자 하는 연구가 필요한 시점이다. [10]

구조적인 관점에서 TiO_2 의 electron의 흐름을 더 원활하게 하고, electron과 hole의 효율적인 이동을 위해 나노 구조로 합성시키는 방법으로 연구가 진행되어 왔다.[6, 11] 그 중에서도 1 dimension structure(1D structure) 을 가지는 TiO_2 는 다른 2D나 3D structure 에 비해 직접적인 electron의 흐름을 수 있는 부분을 제어 할 수 있고 grain boundary 나 defect에서 생기는 recombination을 줄일 수 있다. 또 같은 양을 대비하여 더 두껍게 합성을 할 수 있어 빛을 흡수 하는 양에서도 큰 장점을 가질 수 있다.[12-14]

또, TiO_2 의 자체적인 저항을 감소시키기 위해 Ta 이나 Nb 등의 cation이나 C, N, H 등의 anion을 doped 시키는 연구 역시 이를 극복하고자 최근에 진행되고 왔다.[8, 15-17] Son Hoang 등은 Ta doped TiO_2 가 염료

감응 전지나 광 촉매에서 TiO_2 에 비해 향상된 특성을 가지는 것에 대해 연구를 하였으나 Ta의 양이 증가함에 따라 carrier concentration의 변화가 conductivity에 영향을 미쳐 광 촉매적 특성의 향상의 어떠한 작용을 하였는지에 대한 설명한 예는 거의 없다.[7]

본 연구에서는 FTO 기판 위에 TiO_2 를 hydrothermal 방식으로 성장하였고, 표면적을 넓힐 수 있는 1D structure의 구조로 합성하여 물과 반응하는 영역을 넓혀 물 분해가 더 잘할 수 있도록 설계를 하였다. 특히 Tantalum을 doped 시켜 TiO_2 의 carrier concentration의 증가를 보였고, 이로 인해 향상된 conductivity는 electron과 hole이 보다 잘 흐를 수 있게 하여 photo-catalytic property의 향상을 보였다.

2. 문 헌 연 구

2.1 물 분해 연구

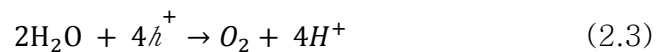
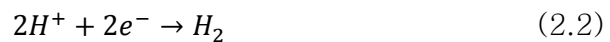
오늘날 많은 연구자들이 광 촉매 연구를 진행 중에 있다. 그 이유는 태양 에너지를 이용하여 인공적인 광합성을 통해 수소와 같은 에너지원으로 바꿀 수 있다면 친환경적인 에너지 자원으로써 많은 발전 가능성을 보이기 때문이다. 특히 물 분해 연구는 물과 태양에너지를 사용한다는 측면에서 영구적으로 에너지를 생산 할 수 있는 점에서 가장 큰 장점을 가지지만 아직까지는 효율을 향상시키기 위한 연구가 필요한 시점이다.그림 2.1 에서 나타내었듯이 이상적으로 10%의 효율을 가지는 광 촉매가 개발된다면 하루에 570 톤의 수소를 생산 할 수 있으며 전 세계 사막의 1% 면적만을 사용하여 하루에 쓰이는 에너지의 1/3을 생산 할 수 있다는 연구가 보고 되었는데 이 점은 물 분해 연구가 앞으로의 에너지 문제를 해결 할 수 있다는 좋은 전망이다.[18]

2.1.1 물 분해의 기본 원리

물 분해는 식 (2.1)에서 보는 것 과 같이 물이 수소와 산소로 쪼개지는 것을 말한다. 이 화학적인 반응은 전형적인 uphill reaction으로 양의 Gibbs free energy ($\Delta G^\circ = 238 \text{ kJmol}^{-1}$) 값을 가진다.



이 반응의 중간 반응은 다음과 같다.



물 분해 연구는 Rutile TiO_2 를 photoanode로, Pt 를 counter electrode로 사용하여 물이 외부 전압을 걸어주었을 때 물이 분해 되는 보고로부터 시작되었다.[19] (그림 2.2)

그림 2.3은 이상적인 물분해의 기본적인 원리에 대한 그림이다. 물 분해는 크게 3가지 의 과정을 거치게 된다.[20] 처음으로 semiconductor의 밴드

갭보다 큰 에너지의 빛을 흡수를 하는 Absorption의 과정, 두 번째로는 흡수된 빛으로부터 electron과 hole이 생성되어 물질의 표면까지 이동하는 migration 과정, 마지막으로 물과의 산화, 환원 반응을 하여 electron과 hole을 각각 수소와 산소로 반응하는 reaction과정으로 나뉘지게 된다. 물 분해가 전체적으로 효과적으로 이루어지게 위해서는 conduction band는 H^+ 가 H_2 로 변하는 reduction potential(0 V vs NHE at pH 0) 값 보다 더 음의 값을 가져야 하며, 반대로 valence band는 H_2O 가 O_2 로 변하는 oxidation potential(1.23 V vs NHE at pH 0) 값보다 더 양의 값을 가져야 한다. 그러므로 빛이 산화물에 흡수되어 물을 각각 수소와 산소로 분해되기 위해서는 열역학적으로 최소 1.23eV 보다 큰 빛 에너지를 흡수 해야 한다. 식 (2.4)에서 볼 수 있듯이 semiconductor의 밴드 갭에 따라 흡수 할 수 있는 빛의 파장은 이 이유로 달라지게 되고 최소 1100 nm 이하의 빛만을 흡수 해야 electron과 hole의 분리가 이루어 지게 된다.

$$\text{Wavelength} \leq \frac{1240}{E_g} \quad (E_g = \text{bandgap of semiconductor}) \quad (2.4)$$

물 분해의 기본 원리에 관한 schematic structure은 그림 2.3에서 볼 수 있다.[20]

2.1.2 광촉매의 종류

그림 2.4에서 보듯이 현재 연구가 되고 있는 광 촉매의 시스템은 크게 두 가지로 나누어진다.[18] 처음으로는 단지 하나의 광 촉매가 물을 수소와 산소로 분리 할 수 있는 이상적인 물 분해의 방법이다. 이 방법의 경우 광 촉매는 물분해 하기에 적합한 열역학적 potential을 가지고 있어야 하며 가시광선의 빛을 흡수하기 위해 좁은 band gap을 가져야 한다. 또 photo corrosion이 반응하지 않는 안정성도 가지고 있어야한다. 이러한 조건들로 많은 광 촉매 물질들은 one-step 물 분해에 적합하지 않고 상당부분 제한을 가지게 된다. 두 번째 방법으로는 two-step 메커니즘으로서 두 가지의 다른 광 촉매 물질을 이용하여 물을 분해하는 시스템이다. 이는 Z-scheme으로 불리지는 자연 광합성에 영감을 받아 생긴 개념으로 각각의 광 촉매 물질에서 수소와 산소를 분리해서 얻을 수 있다. 이는 물을 둘 중 환원하거나

산화하기에 적합한 potential을 가지는 semiconductor의 물 분해를 가능하게 하였고 지금까지 많은 연구가 진행될 수 있었다.

Semiconductor electrode가 electrolyte solution안에 담가져 있을 경우 Fermi level이 solution의 redox potential과 equilibrium 을 이루려 하기 때문에 electron은 electrolyte solution사이에서 전달이 발생하게 되는데 이는 밴드 갭의 bending을 야기시킨다. 이러한 밴드 갭의 bending으로 인해 생긴 space charge layer는 electron을 생성을 방해하는데 영향을 끼치지만 그보다도 생성된 electron과 hole을 분리하는데 큰 역할을 하게 된다.[21]

n-type의 semiconductor의 electrode의 경우는 대개 photo anode의 역할을 하게되는데 이는 excited 된 hole이 semiconductor의 표면에서 산화 반응을 거쳐 산소를 발생시키게 되고 electron은 외부 전압을 통해 환원을 하여 수소를 발생시키게 된다(그림 2.5A). 반대로 p-type의 semiconductor는 수소를 발생시키기에 적합한 구조를 가졌고 다음과 같다.(그림 2.5B) [18]

2.1.3 광 촉매의 특성 측정

대부분의 photo electrochemical(PEC)에서는 three electrode system을 이용하여 특성을 평가한다. Photo current 와 dark current는 electrolyte solution 내에서 측정된다. Semiconductor를 사용한 광 촉매는 밴드 갭보다 큰 에너지를 가지는 빛이 흡수 되었을 때 일어나는 전기 화학적 변화를 이용하는 것이다. 빛의 흡수가 일어나게 되면 반도체 내에서 electron과 hole을 분리하게 되고 이때 생성된 electron의 흐름을 측정하는 것이다. Reference electrode 로는 Ag/AgCl, saturated calomel 등이 주로 쓰이는 측정되는 working electrode의 potential은 온도와 pH에 영향을 받으며다음과 같은 식(2.5)을 통해 potential vs. the reversible hydrogen electrode(RHE)로 전환 할 수 있다.

$$E_{RHE} = E_{ref} + E_{ref}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} pH \quad (2.5)$$

2.1.4 광 촉매의 성능 평가

광 촉매의 특성은 효율로서 표현을 할 수 있다. 이상적인 광 촉매의 특성은 solar to hydrogen efficiency(STG)로 표현된다(2.6). 이 값은 발생된 수소의 양(r_h)과 Gibbs energy(ΔG)의 곱으로 out put energy를 구할 수 있다. 여기서 P_{sun} 은 태양 빛의 에너지이며 S는 반응하는 물질의 면적을 말한다.

$$STH = \frac{\text{Output energy as } H_2}{\text{Energy of incident solar light}} = \frac{r_{H_2} \times \Delta G}{P_{sun} \times S} \quad (2.6)$$

외부 전압이 걸리는 PEC system에서는 위에 설명한 바와 같이 three electrode configuration상에서 측정되기 때문에 생성된 photocurrent를 hypothetical half-cell solar to hydrogen efficiency(HC-STH)로 간주하여 효율을 구할 수 있다. PEC water splitting 으로 얻어진 potential은 photoanode와 photocathode에서 각각 산화 및 환원 준위에 따라 효율의 차이를 보이며 비취준 빛 에너지에 대비하여 생성된 electron의 양으로 효율을 구할 수 있다.(2.7) (2.8)

$$HC - STH = \frac{|j| \times (E_{O_2/H_2O} - E_{RHE})}{P_{sun}} \text{ (for photoanode)} \quad (2.7)$$

$$= \frac{|j| \times (E_{RHE} - E_{H^+/H_2})}{P_{sun}} \text{ (for photocathode)} \quad (2.8)$$

2.2 TiO₂ 광 촉매

Fuzishima와 Honda가 TiO₂에 UV 빛을 비추었을 때 물을 수소와 산소로 분해 할 수 있다는 것을 기점으로 현재 광 촉매는 친환경적인 에너지 연구 분야로서 연구가 활발히 진행되고 있다. 금속 산화물을 포함한 여러 semiconductor 물질들이 광 촉매로서 연구가 되고 있다.[22] (그림 2.6)

금속 산화물의 밴드 갭은 대개 pH 용액 상에서 $-0.059V/pH$ 만큼 shift 하게 된다.

그 중에서도 TiO₂는 대표적인 금속산화물 물질로 rutile상일 경우 3.0 eV의 밴드 갭을 가지며 금속 원자가 과잉인 n-type의 전기적 특성을 지닌다. TiO₂ 물질은 CdS나 ZnO와 같은 광 촉매 물질과 비교하였을 때 photo

corrosion이 일어나지 않고 [23, 24], 또 산성과 염기성 용액과의 반응성을 가지고 있지 않기 때문에 광 촉매적 안정성을 보인다. 가격적으로도 우수하고 재사용이 가능한 TiO_2 는 morphology도 조절하기 용이한 장점이 있지만 그 자체적인 저항이 매우 높아 생성된 electron이 외부로 빠져 나가지 못하고 recombination 되는 단점을 가지고 있어 아직까지도 발전 가능성을 보인다.

2.2.1 일 차원적 나노 구조를 가지는 TiO_2

TiO_2 는 물 분해 에서의 광 촉매 뿐만 아니라 위와 같은 장점으로 여러 연구 분야에 응용이 되었다. 특히 dye sensitized solar cells(DSSCs)에서 TiO_2 electrode는 큰 발전을 보였다. 1991년 Micheal Gratzel과 Brian O' regan 이 TiO_2 의 가능성을 보여준 이후(그림 2.7) 많은 연구자들에 의해 다양한 TiO_2 의 나노 구조의 사용에 큰 영향을 끼쳤다.[11] 이러한 나노 구조로서의 TiO_2 는 기존의 마이크로 구조에 비해 빛에 의해 생성된 charged carrier들의 직접적인 흐름을 제공한다는 점에서 특히 효율적이라고 알려져 있다.(그림 2.8) [25] 하지만 nano particulate film의 경우 카운터 파트의

nanoparticle의 electron trap 때문에 bulk single crystal TiO_2 에 비해 electron diffusion coefficient가 작아짐을 보인다. 그러한 이유로 나노로드, 나노튜브와 나노와이어 같은 one-dimensional(1-D) structure은 효율적인 물 분해를 위해 전망 있는 연구의 대상이 되었다.(그림 2.9) [12, 25, 26] 또 1-D structure는 상대적으로 물질 내에 grain boundary를 줄여 recombination을 획기적으로 줄일 수 있다. 다른 구조에 비해 1-D nanostructure는 한 방향의 직접적인 전기적인 방향을 제시해 주기 때문에 광 촉매 연구에서 효과적인 recombination 해결책으로 제시되고 있다. 또 상대적으로 같은 양으로 비교하였을 때 1-D 구조는 빛을 흡수할 수 있는 film의 두께를 더 두껍게 합성 할 수 있기 때문에 더욱 효율적인 광 촉매를 기대할 수 있다.[27]

2.2.2 TiO_2 의 합성 방법

1-D nanostructure의 TiO_2 를 합성하는 기술은 지금까지 여러 연구를 통하여 진행되었다. 특히 sol-gel[28], chemical vapor

deposition (CVD) [29], metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) [30], hydrothermal [31], anodic oxidation [32] 등의 방법으로 TiO_2 를 합성 할 수 있다. 그 중에서도 hydrothermal 방법은 TiO_2 합성에서 널리 쓰이고 있는데, 그 이유는 용이한 방법으로 size, shape, crystallinity를 조절 할 수 있기 때문이다. Feng이 처음 rutile TiO_2 nanorod를 hydrothermal 방식으로 합성한 이후에 [25] 다양한 solvent를 이용한 solvo-thermal 방식으로의 합성도 가능하게 되었다. 그 중에서도 toluene 같은 non polar solvent를 이용하여 합성을 진행 하였을 때 hydrolysis rate를 줄이고 상대적으로 적은 process time을 할애 하여 더 효율적인 합성이 가능하다. (그림 2.10) 위와 같이 solvo-thermal 방법으로 통한 TiO_2 의 합성에서 hydrophilic한 기판과 용액에서의 반응에 대한 메커니즘은 이미 발표가 된 바 있다.[25]

2.2.3 TiO_2 의 특성 향상을 위한 도핑 효과

TiO_2 의 자체적인 특성 향상을 위해 atom을 doped하여 향상 시키는 연구가 최근 진행되고 있다. 도핑은 밴드 갭을 줄여줘서 상대적으로 높은 밴드 갭을 가지는 TiO_2 의 빛을 흡수 할 수 있는 영역을 줄여서 가시광선 영역에 있는 빛을 흡수를 기대할 수 있다.

그림 2.11에서의 Gongming Wang 등은 $\text{H}:\text{TiO}_2$ 를 합성하여 특성에 큰 향상을 보였다.[33, 34] 또 C, N등의 non-metal 의 도핑을 하여 향상된 효율을 얻은 연구도 발표 된 바 있다.[35, 36]

하지만 도핑으로 인해 생긴 새로운 준위는 recombination 을 더 잘 생기게 할 수 있는 defect의 역학을 할 수도 있으며, 또 TiO_2 의 경우 내부 저항이 매우 높기 때문에 electron이 흐르게 힘든 특성을 가지고 있다. 이 때문에 빛에 의해 생성된 charged carrier 는 외부로 전달 되지 못하고 hole pair 와 함께 recombination 되는 큰 단점이 생기기 때문에 recombination rate를 줄이기 위해 conductivity를 향상 시킨다면 효율의 향상을 기대해 볼 수 있다. 이에 Nb 이나 Ta 같이 4d와 5d atomic orbital energy가 큰 metal 양이온을 도핑 한다면 이론적으로 excited 된 electron이 conduction band로

전달 할 수 있는 역할을 하여 저항을 낮출 수 있는 기대를 할 수 있다.[15, 17] 최근에 Ta이나 Nb을 도핑하여 TiO_2 광 촉매의 물 분해의 특성에 큰 향상이 된 보고는 있었지만(그림 2.12), Ta의 양이 증가함에 따라 carrier concentration의 변화가 conductivity의 변화를 하였고, conductivity가 recombination에 어느 영향을 주는 것에 대한 연구는 부족한 실정이다.[7, 37]

2.2.4 TiO_2 의 특성 향상을 위한 이종접합

Rutile 구조를 가지는 TiO_2 의 경우 밴드 갭을 3.0 eV를 가지며 식 2.4의 계산을 통해 약 400 nm 이하의 빛을 흡수 할 수 있다. 위 경우는 태양 빛의 일부분을 흡수 하는 에너지 영역 내에서 봤을 때 매우 일부분이다. 태양 빛의 파장에 따른 스펙트럼은 다음 그림 2.13에서 볼 수 있다. 그래서 광 촉매를 연구는 태양 빛의 44%를 차지하는 가시광선을 흡수하려는 연구가 특성 향상을 위해 연구가 진행되고 있다. 특히 밴드 갭이 큰 TiO_2 의 경우 밴드 갭이 작은 물질과의 이종접합 연구는 전망 있는 연구 주제이다. [20, 38,

39] 그 중에서도 Fe_2O_3 는 이론 효율이 16.7%(그림 2.14)가 되며 열역학적으로 안정적이다. 또 밴드 갭이 2.2eV 로써 가시광선을 흡수 하기에 적합하고 산소를 생산하기에 좋은 광 촉매로 알려져 있다.[1] 하지만 Fe_2O_3 는 환원하기에 큰 flat band potential 을 가지고 있고 무엇보다 hole diffusion length가 짧은 단점이 있다. 이에 tantalum이 도핑된 TiO_2 에 Fe_2O_3 를 이중접합 한다면 기대되는 밴드 갭 엔지니어링은 다음 그림 2.15와 같다. 기존에 TiO_2 와 Fe_2O_3 의 이중접합에 관한 연구보고가 있었지만 이를 더 향상시킬 수 있는 Tantalum이 도핑된 TiO_2 를 이용하여 더 효과적인 charge의 separation을 이루고 이중접합의 장점을 극대화 시킨 연구 보고는 아직까지 발표 된 바 없다.

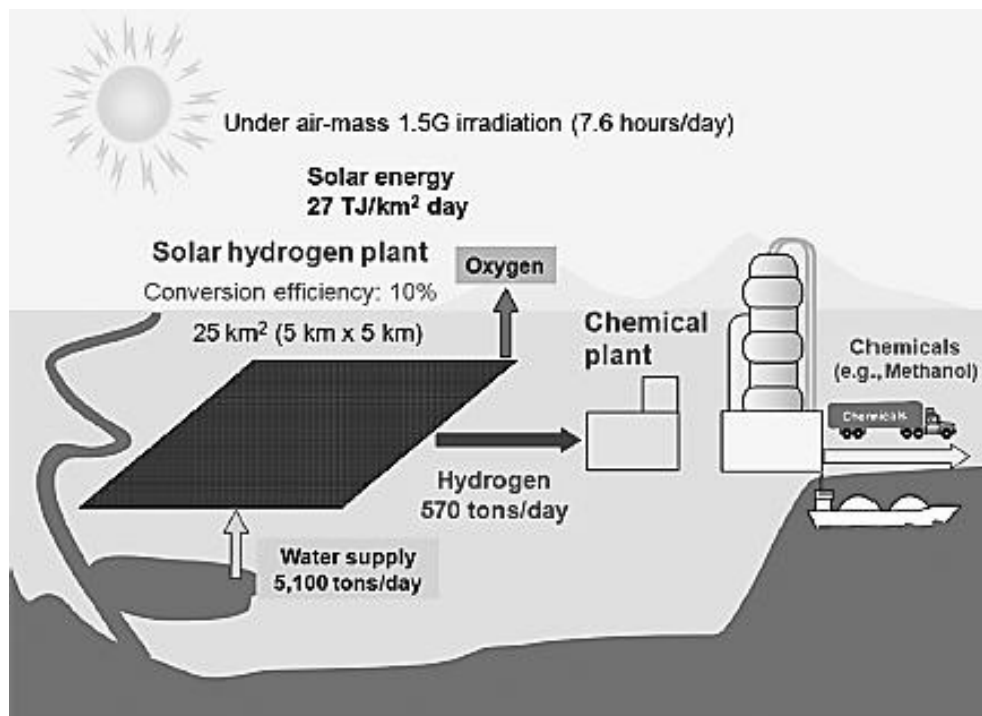


그림 2.1 Possible scheme for large-scale H₂ production via solar water splitting

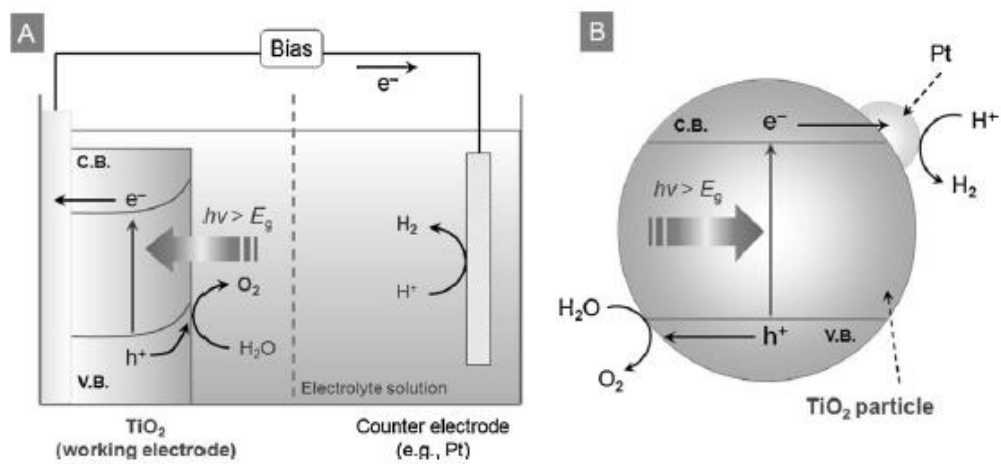


그림 2.2 (A) PEC water splitting using TiO₂ photoanode, and (B) a short-circuit model of PEC cell

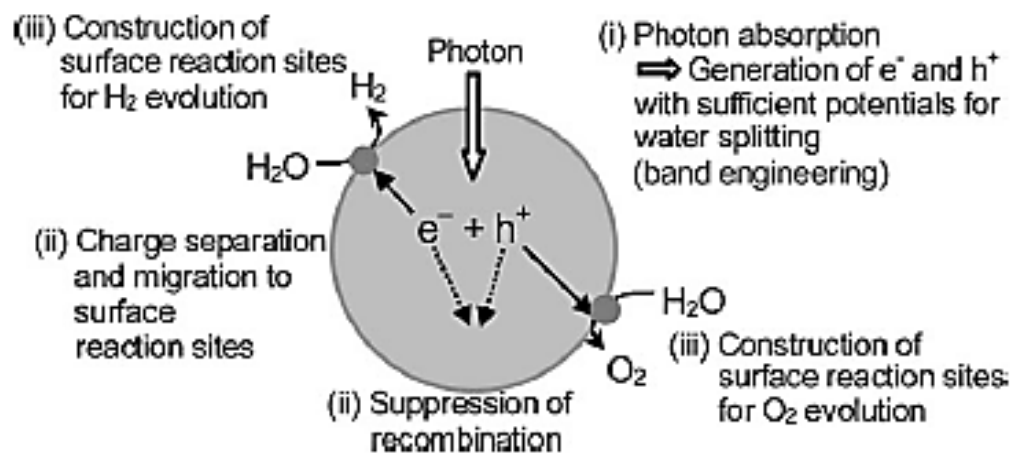


그림 2.3 Basic principle of water splitting

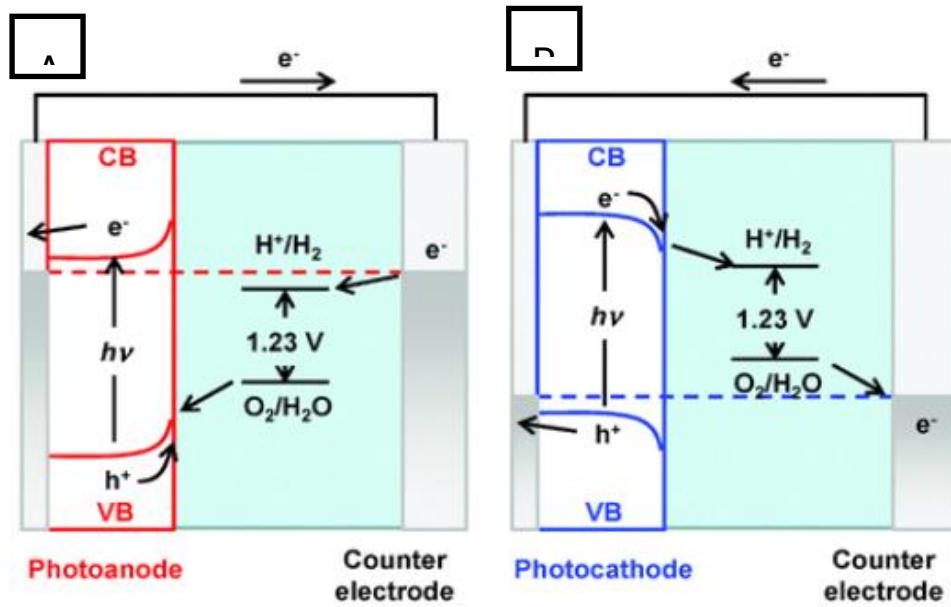


그림 2.5 PEC water splitting using (a) photoanode and (b) photocathode

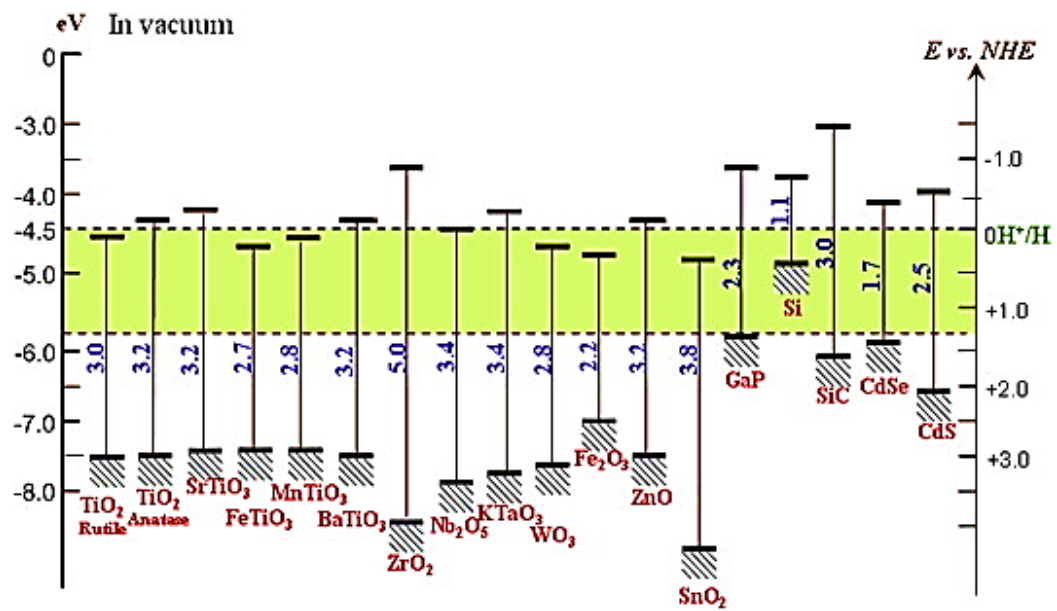


그림 2.6 Relationship between band structure of semiconductor and potential of water splitting

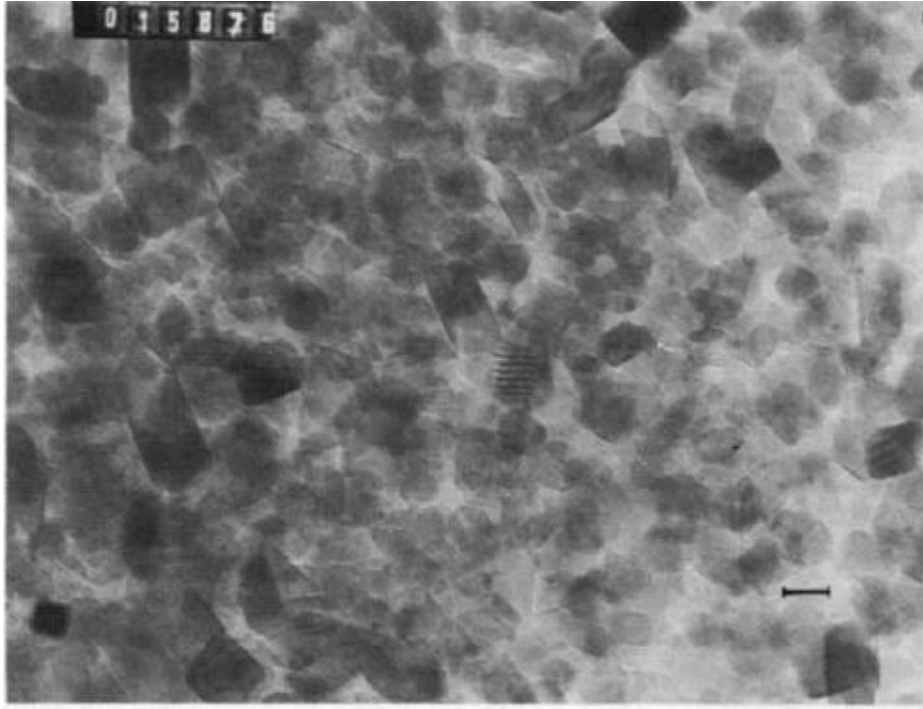


그림 2.7 Transmission electron micrograph of TiO₂ particles used in thin film production

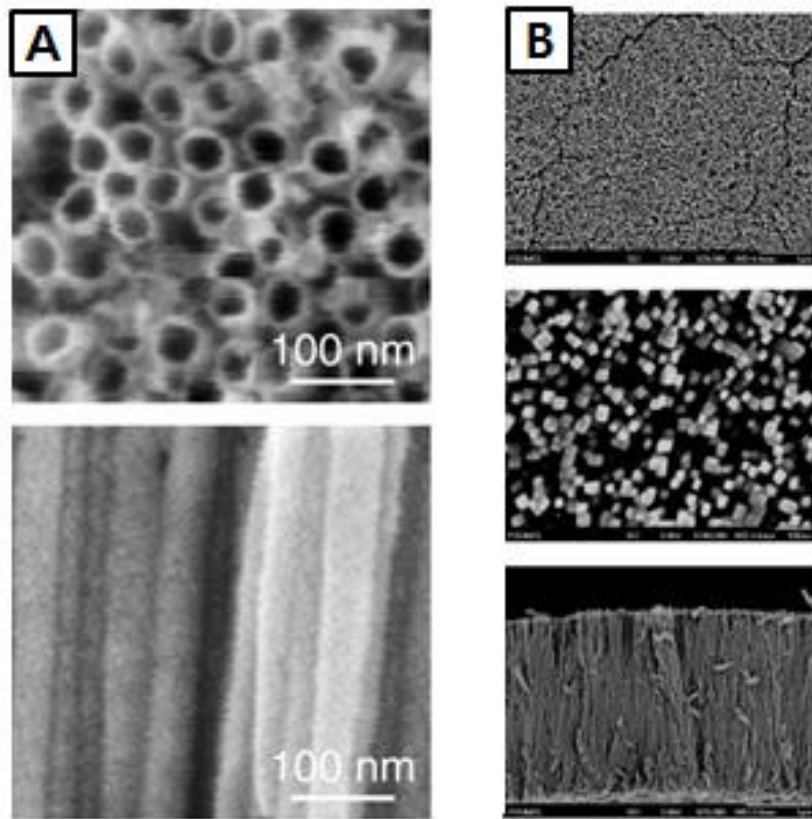


그림 2.8 Various 1-D nano structures of TiO_2 , (A)nanotube, (B)nanorod

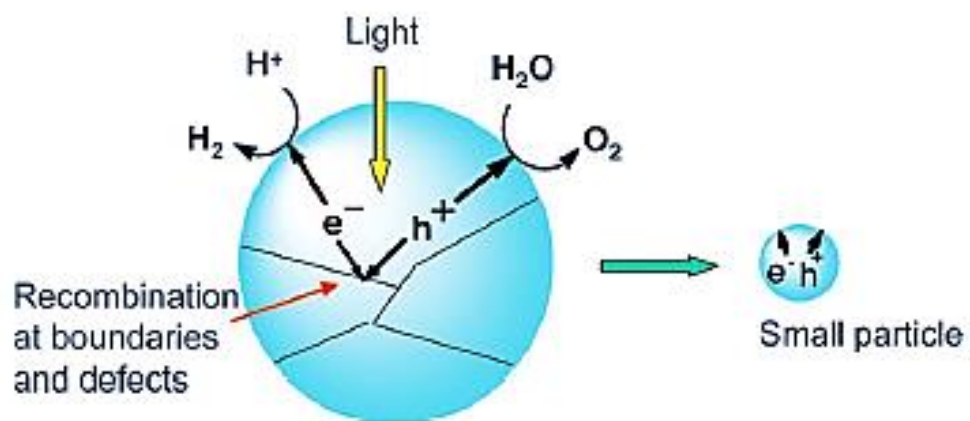


그림 2.9 Effects of particle size and boundary on photo catalytic activity.

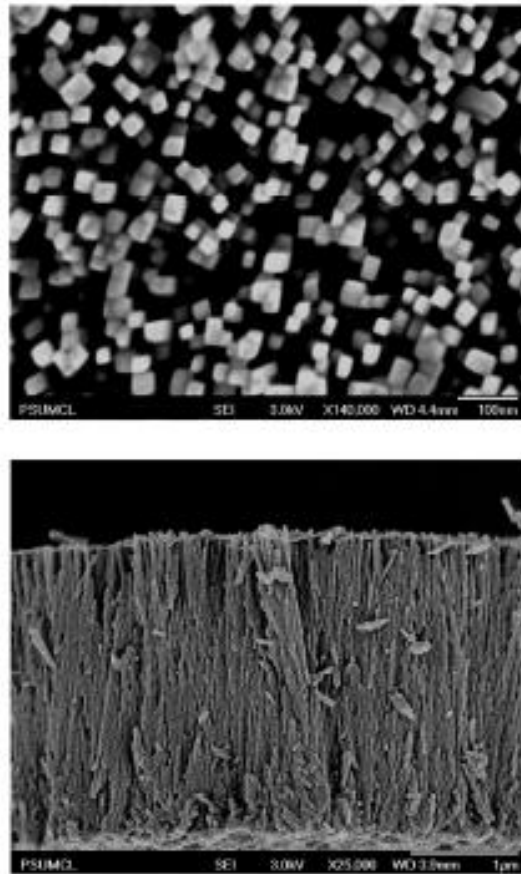


그림 2.10 FESEM images of vertically oriented self-organized TiO₂ nanowire array grown on FTO coated glass using nonpolar solvent

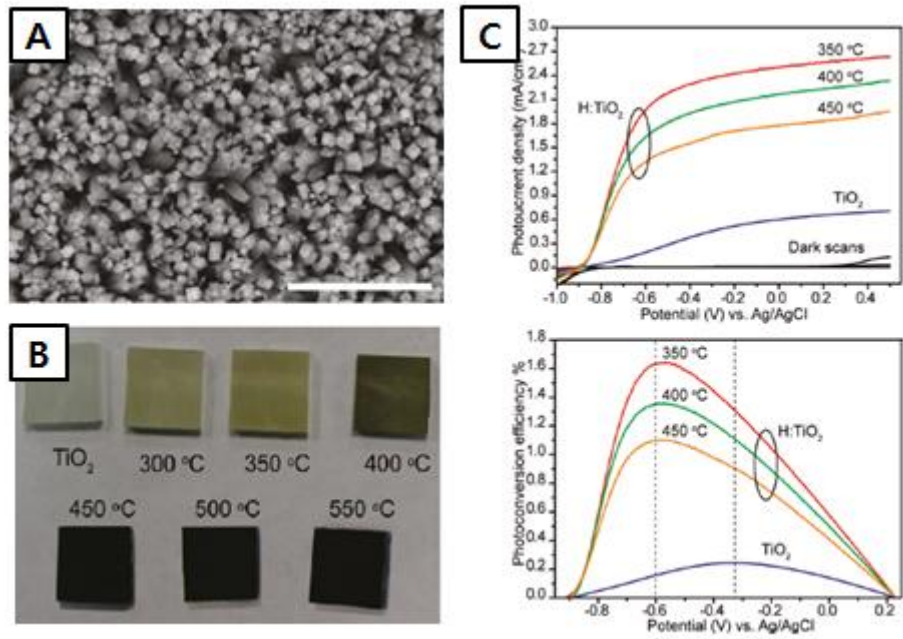


그림 2.11 (A) SEM image of vertically aligned TiO₂ nanowire arrays prepared on a FTO substrate (B) TiO₂ and H:TiO₂ nanowires annealed in hydrogen at various temperatures (300, 350, 400, 450, 500, and 550 °C), (C) Measured photocurrent density for H:TiO₂

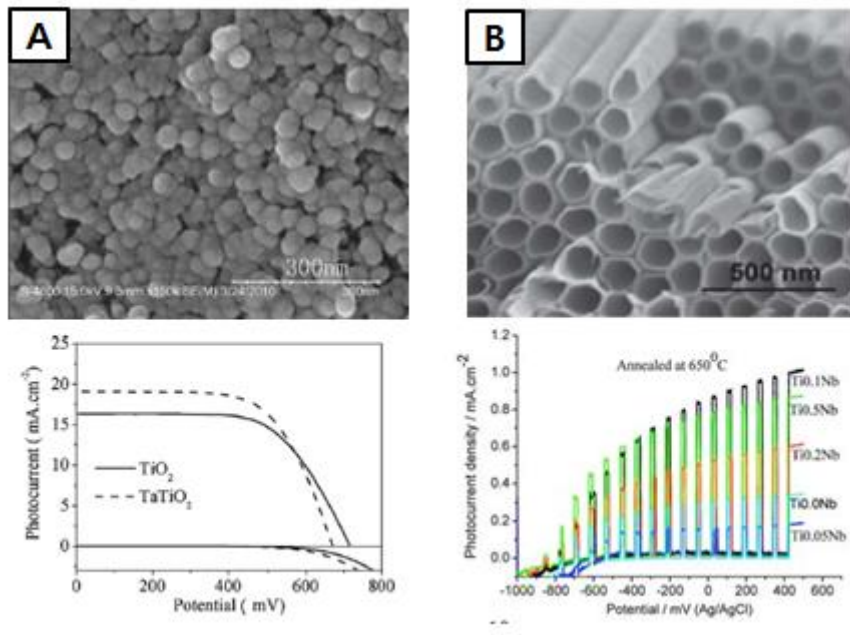


그림 2.12 (A) Ta doped TiO_2 nanorods for DSSCs and (B) Nb doped TiO_2 nanotube for water splitting

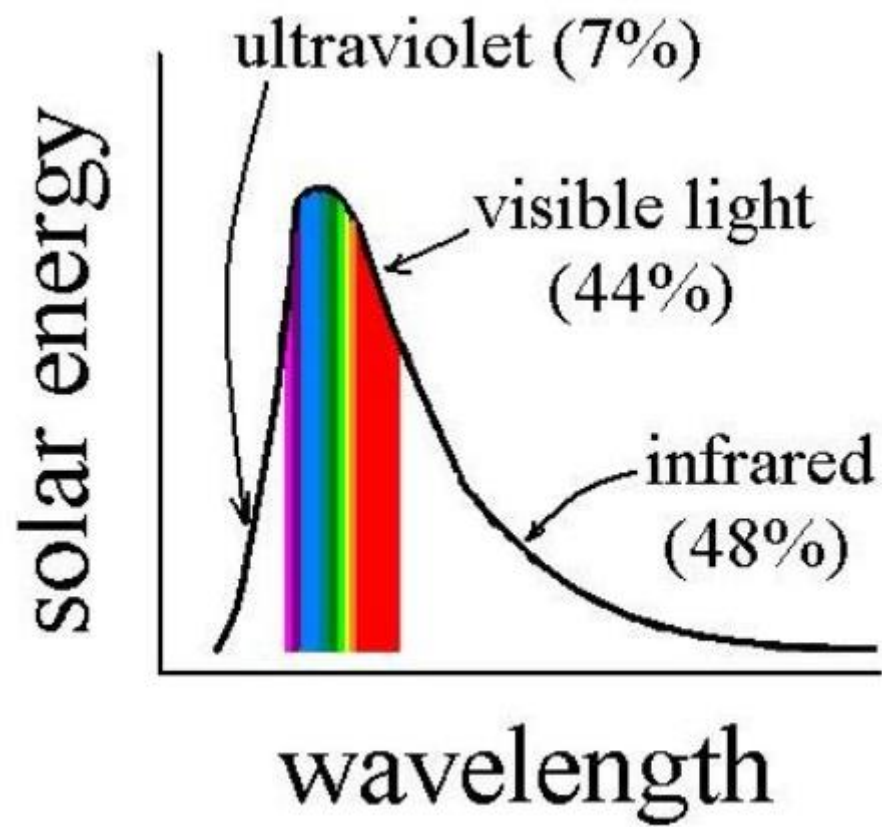


그림 2.13 Solar radiation spectrum

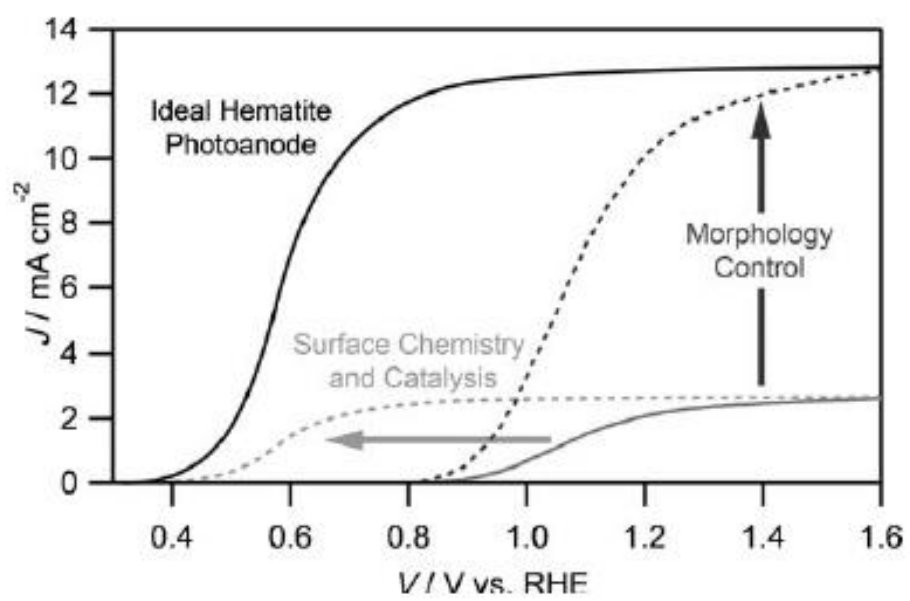


그림 2.14 Ideal photo catalytic property of Fe_2O_3

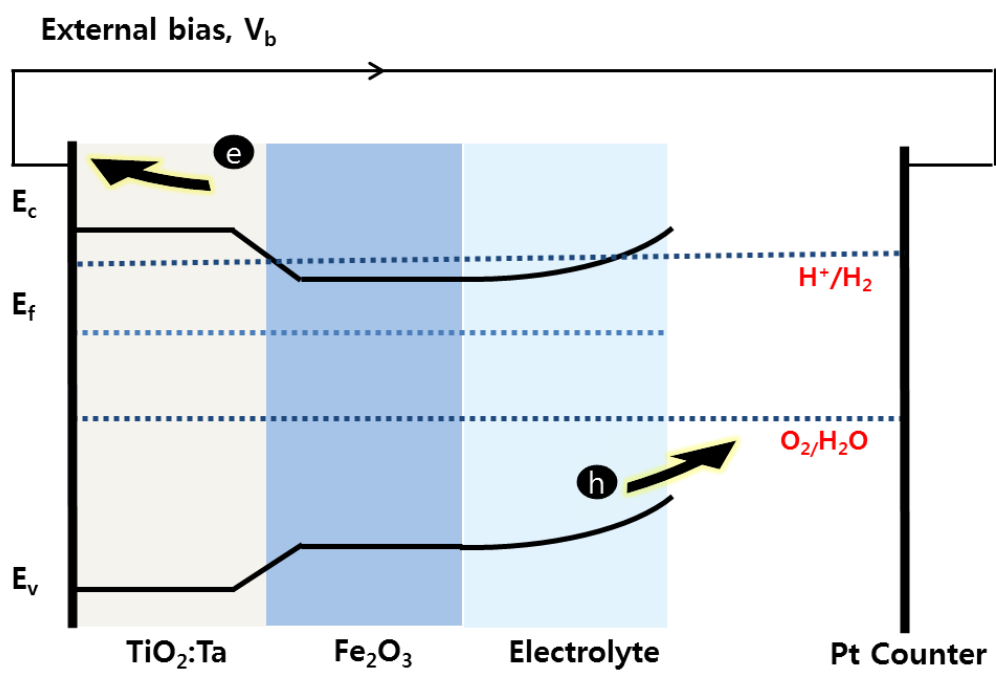


그림 2.15 Schematic band gap structure of Ta: TiO_2 / Fe_2O_3

3. 실험 방법

3.1 시편의 준비

TiO₂ 나노 로드를 solvo-thermal 방식으로 FTO 기판 위에 성장 시켰다. FTO 기판은 acetone, ethanol, de-ionized water 으로 기판을 씻어낸다. Teplon 용기에 FTO기판을 수직하게 위치 시킨다. TiO₂ 의 성장은 nonpolar solvent 로서의 chloroform 20ml와 2ml 의 precursor인 titanium isopropoxide (TTIP 97%, Aldrich)를 넣는다. 이후 Tantalum 도핑을 위해 Ta precursor 로서 Tantalum isopropoxide(99.9% metals basis, 10% w/v(hexane/isopropanol), Alfa aesar)를 doping concentration을 조절 하기 위해 0~0.1ml를 조절하여 넣는다. 또 HCl과 D.I water의 비율을 조절하여 TiO₂ 의 수화반응의 속도를 제어를 기대한다.[7]

Feng et al 은 water/nonpolar solvent의 interface에서 높은 에너지를 전달 하게 된다. 온도가 올라감에 따라 이 system의 에너지를 최소화 시키기 위해 친 수성인 FTO 기판 표면 위에서 aggregation이 반응이 일어나게 되는 점을 보고하였다.[25] 따라서 Chloroform은 nonpolar solvent로서 같은

경향을 보일 것이라 기대 할 수 있었고 Ti^{4+} precursor는 동시에 물에 수화반응이 진행되어 FTO 표면 위에서 crystal nucleus 반응을 형성 할 수 있었다. TiO_2 nanorod는 FTO 기판 위에서 계속된 수화반응과 crystallization반응으로 성장 시킬 수 있었다. FTO 기판을 테플론 용기에 수직하게 배치하여 solvo-thermal 방식으로 오븐에 170도에서 2시간 동안 반응을 진행하였고 결정성을 향상 시키기 위해 furnace에서 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 고온 열처리로 2시간동안 진행하였다. 실험 과정과 조건은 그림 3.1 에서 나타내었다.

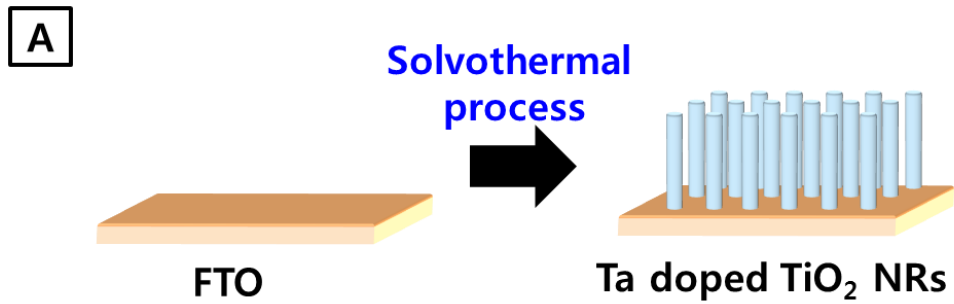
합성된 Tantalum이 도핑 된 TiO_2 의 최적의 조건을 측정하여 이의 향상을 위해 Fe_2O_3 를 이중접합 하는 실험을 하였다. 실험의 설계는 다음 그림 3.1의 (c)와 같다. Fe_2O_3 는 기존에 보고된 Fe_2O_3 의 nanorod를 합성하는 실험을 토대로 진행이 되었다.[40] Precursor 로서의 0.5 g 의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 과 1.5 g 의 NaNO_3 100ml의 D.I water에 잘 섞어 준 뒤 pH를 Hydrochloric acid를 이용하여 pH를 1.5까지 맞춰준다. 합성된 TiO_2 를 비커에 고정 시킨 뒤 170도 에서 1시간 stirring 을 하면 FeOOH 를 합성 시킬 수 있는데 이에 열처리를 통하여 Ta: TiO_2 / Fe_2O_3 이중접합을 합성 할

수 있다.

3.2 특성 평가

합성된 TiO_2 와 Ta doped TiO_2 의 surface morphology는 field emission scanning electron microscope (FESEM, Su-70, Hitachi, Japan)와 Normal SEM(JSM-6360, JEOL, Japan)을 통해 미세구조를 관찰하였다. 상 분석은 Cu K α 필터를이용한 $\theta - 2\theta$ 방식인 x-ray diffraction(D8 advance, BRUKER MILLER Co, Germany)를 이용하여 Ta doping에 따른 TiO_2 결정성과 합성된 양의 차이를 관찰할 수 있었다. Ta doped TiO_2 의 샘플 내에 Tantalum의 doping concentration을 측정하기 위해 ICP-Atomic emission spectrometer(Optima-4300 DV)를 통하여 Titanium과 Tantalum의 atom 비율을 normalized 및 계산 하였다. 샘플의 빛 흡수와 밴드 갭을 계산하기 위해 UV-Vis장비를 통하여 측정 하였다. 마지막으로는 전기화학적 특성은 NaOH 1M 용액에서 측정되었으며 Newport 300W xenon 램프와 1.5G filter를 태양 빛과 유사하게 하기 위해 사용되었고, carrier concentration과 space charge layer를 계산 할 수 있었다. 또, solution내의

저항을 측정하기 위해 Impedance spectroscopic analyzer (Zive-MP2 Wonatech)를 이용하여 분석 하였다. 최종적으로 Tantalum이 도핑 된 TiO_2 가 bare TiO_2 와 비교하여 특성이 향상 되는 정도를 비교하여 나타내었다.



B

Solvothermal condition	
Time control	180 °C for 2 hours
Solvent	Chloroform (20mL) HCl (20mL) with D.I water(6ml)
Ti Source	Titanium Isopropoxide (2mL)
Ta source	Tantalum isopropoxide (0 to 0.1mL)
Annealing	400 °C for 2hours

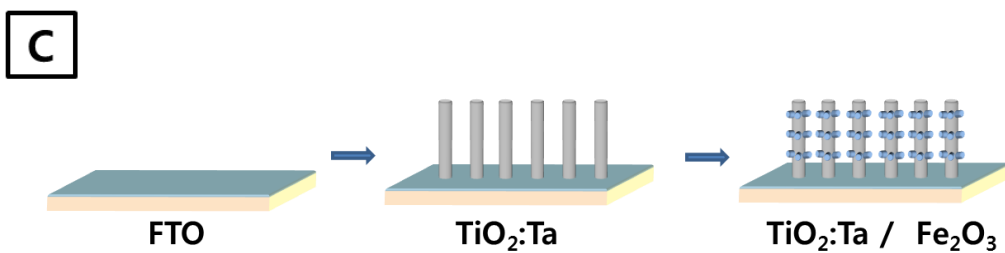


그림 3.1 (a) schematic structure of TiO_2 , and (b) experimental condition
(c) schematic structure of $\text{Ta}\text{:TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$

4. 결과 및 고찰

4.1 HCl 농도에 의한 영향

TiO₂의 성장은 Hydrolysis의 반응속도에 따라 두께와 길이가 변화하게 된다. Hydrolysis 반응은 D.I water에 양에 따라 조절 할 수 있는 부분이고, 또 반응속도와 정도는 기판과의 접착성이 달라지게 때문에 Tantalum을 도핑시킨 TiO₂를 성장 시키기 위해서는 우선 TiO₂의 성장에 지배적이기 때문에 실험을 진행하였다.

Nonpolar solvent의 역할을 하는 Chloroform 20ml에 Hydrochloric acid와 D.I water의 비율을 조절하고 추가적으로 D.I water의 양을 6ml 추가하여 실험을 진행 하였다. 그림 4.1 에서 보는 것 과 같이 비율을 10:10에서부터 20:0 까지 순차적으로 HCl의 농도에 따라 surface morphology의 차이를 나타내었다. 채택하여 앞으로의 Tantalum doping 실험을 진행하게 되었다. 기존에 nonpolar solvent을 사용하지 않는 보고 들은 비교적 긴 공정 시간을 할애하여 끝부분이 갈라지고 separate한 nanorod를 성장 시키지 못하는 단점이 있었다. [31, 41]

하지만 그림 4.2에서 보듯이 전체적으로 TiO_2 nanorod는 FTO 기판 위에 수직하게 성장을 하였고, separate한 nanorod를 비교적 짧은 시간 내에. D.I water의 양이 증가함에 따라 nanorod는 더 두꺼워 지는 경향을 보였다. Surface area은 증가함을 기대 할 수 있지만 기판과의 접착성이 떨어지는 경향을 보였고 가장 안정적인 접착성을 가지는 TiO_2 를 합성시킬 수 있는 20:0 조건을 앞으로의 실험에 채택하게 되었다.

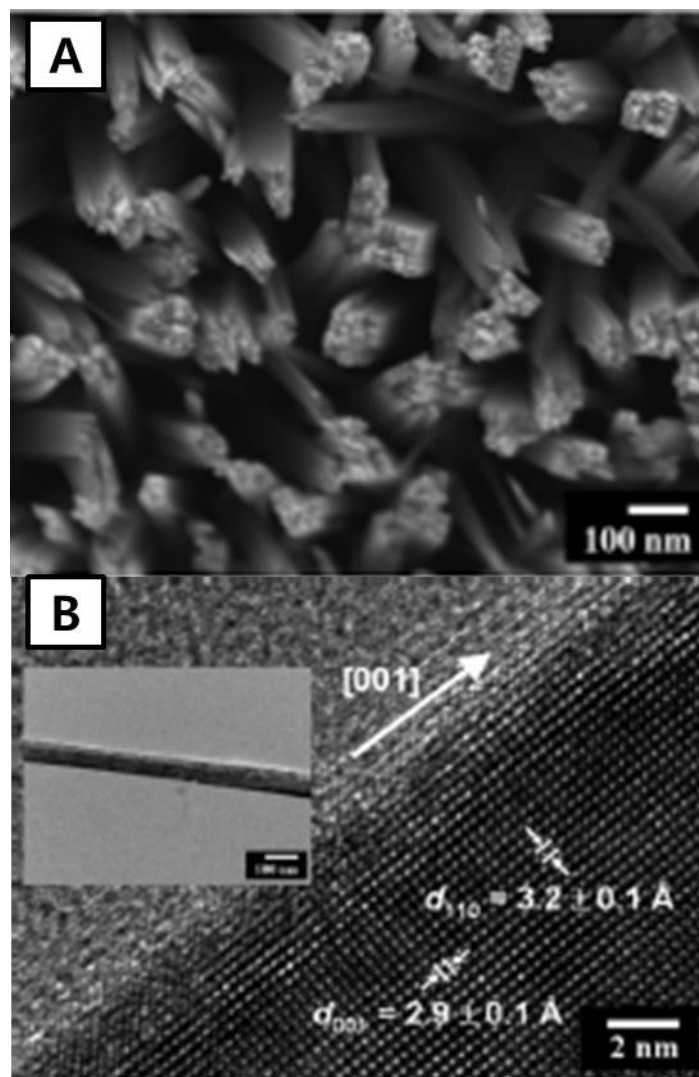


그림 4.1 Surface morphology of TiO₂ absence of nonpolar solvent
 (a)FESEM images of oriented rutile TiO₂ nanorod film grown on
 FTO substrate for 20hours, (b)HRTEM image of a single TiO₂
 nanorod

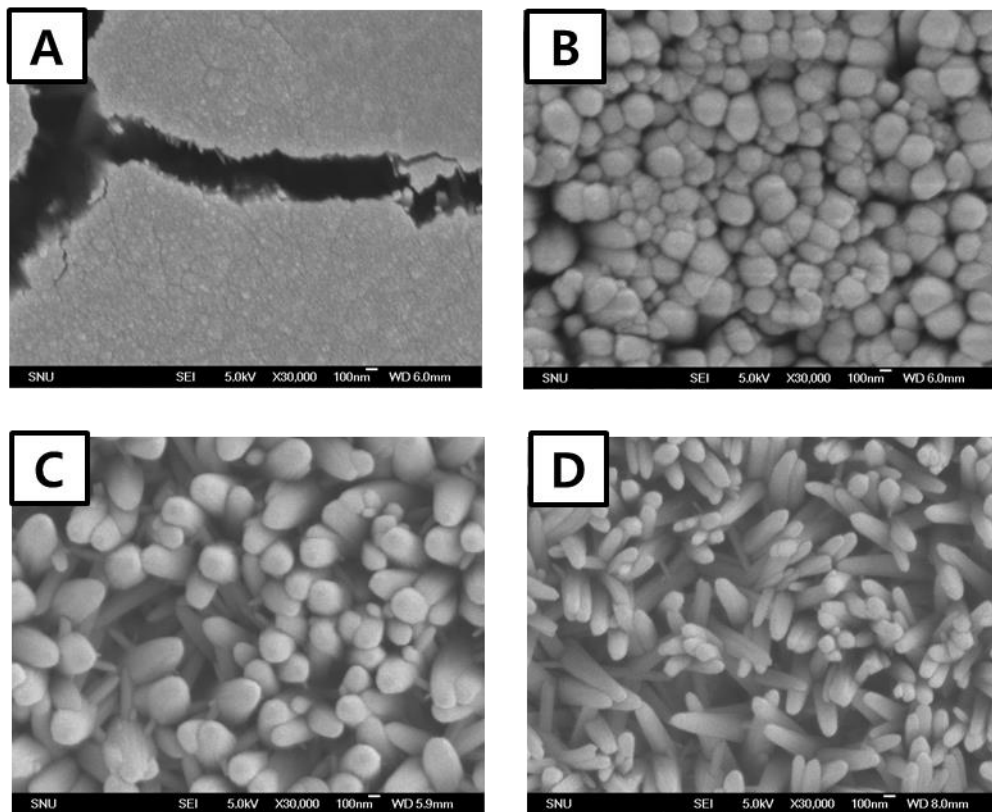


그림 4.2 Surface morphology of TiO_2 with controlling ratio of HCl and D.I water (a) 10:10, (b) 12:8, (c) 17:3, and (d) 20:0

4.2 공정 시간에 의한 영향

TiO₂ 를 최적으로 합성할 수 있는 solvent와 precursor의 비율에 관한 실험을 진행하였고 Tantalum을 도핑시킨 TiO₂의 최적의 두께를 측정하고자 공정시간에 따른 surface morphology의 변화와 특성의 차이를 보고자 한다. Chloroform 20ml, TTIP 2ml와 tantalum isopropoxide 0.01ml, HCl 20m, D.Iwater 6ml를 테플론 용기에 넣어 solvo thermal method를 이용하여 오븐에 180도씨에서 1시간, 2시간, 3시간 조건으로 Tantalum doped TiO₂를 합성하였다. 그림 4.3에서는 각 공정조건에 따른 FESEM 이미지이다. Cross 이미지에서 보듯이 공정 시간에 따라 TiO₂의 두께의 변화가 생겼다. 1시간 조건에서는 1.3 μm , 2시간에서는 2.5 μm , 3시간에서는 7 μm 까지 성장하였으며 공정 시간에 따른 두께의 변화는 다음 그림 4.4 와 같다. 공정 시간이 늘어남에 따라 FTO와 TiO₂ 인터페이스 사이에서 separate 되어있지 못하고 nanorod가 다 엉겨 붙는 경향을 보였다. 전기 화학적인 분석결과 1시간은 빛의 흡수하는 양이 적고, 3시간은 엉겨 붙어 recombination site를 제공하는 것으로 생각되어 광 촉매적 특성의 감소를 보였다. 전기화학적 분석에

관한 데이터는 그림 4.5에서 볼 수 있다. 광 축매의 측정에 대한 자세한 정보는 후에 자세히 다루기로 한다.

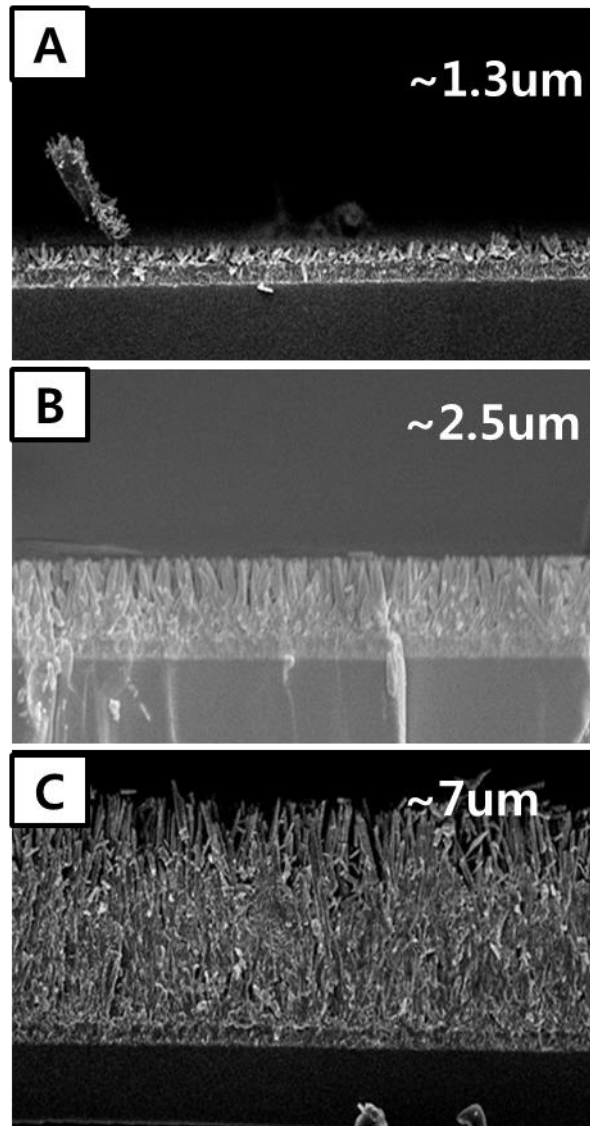


그림 4.3 Cross section image of Ta doped TiO₂ with controlling processing time (a) 1hour, (b) 2hours, (c) 3hours

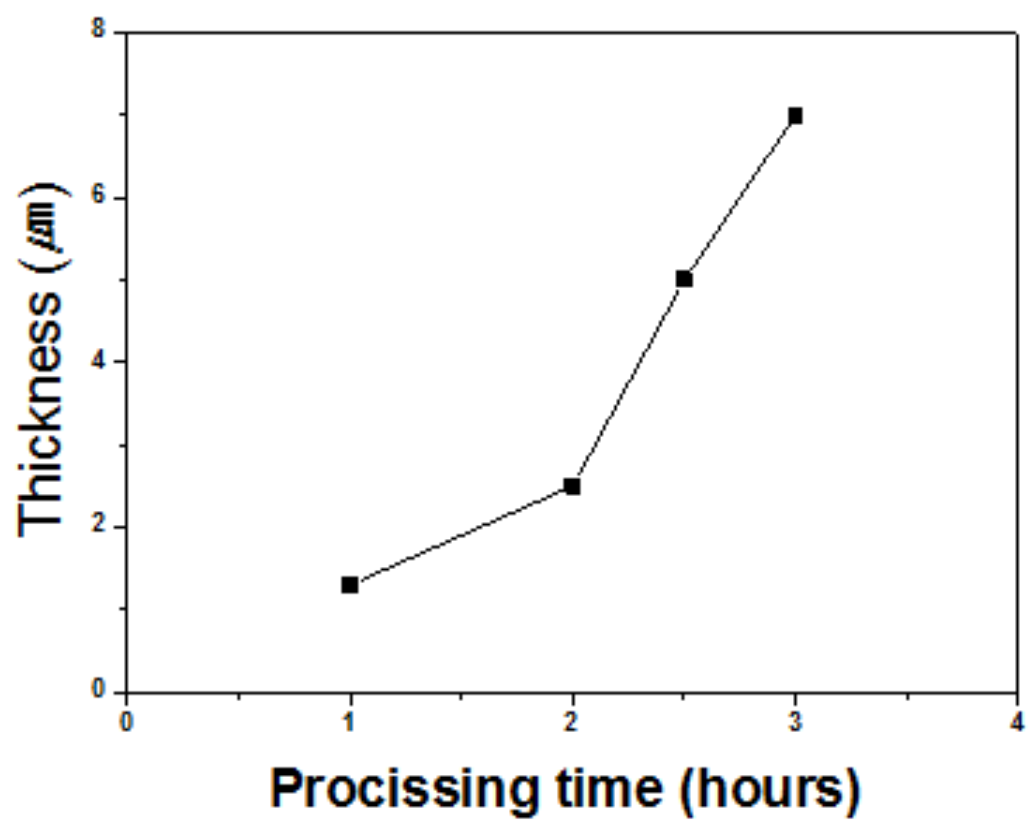


그림 4.4 Thickness change with controlling process time

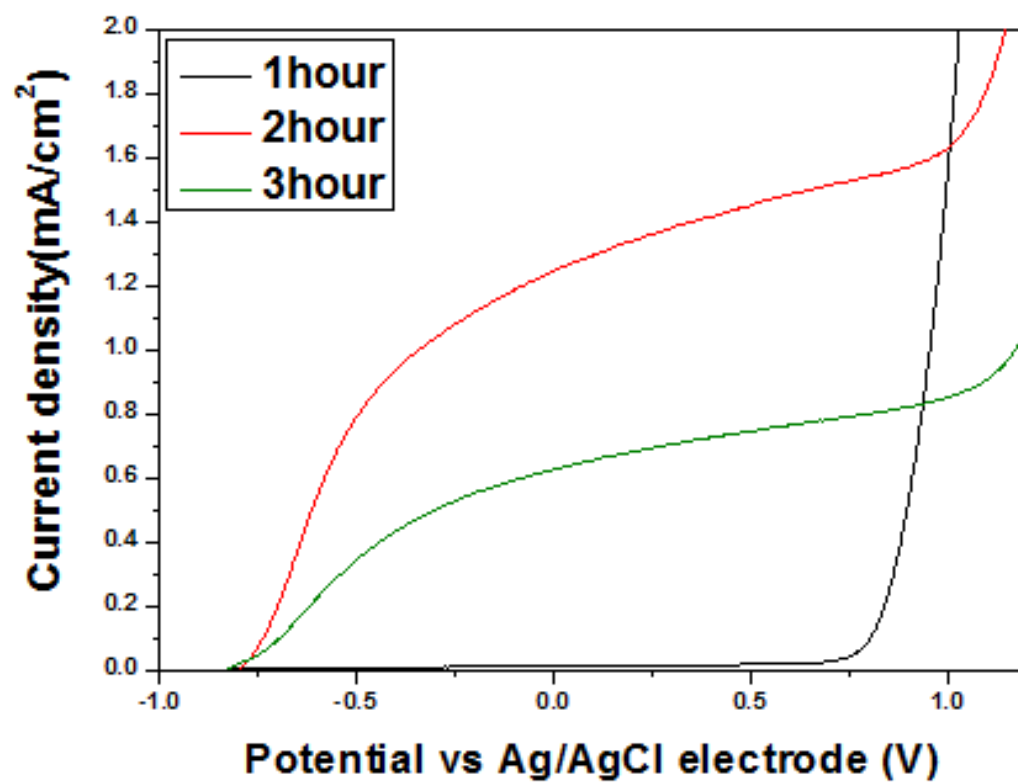


그림 4.5 Photo-catalytic properties difference by changing process time

4.3 도핑 농도에 의한 영향

TiO_2 에 Ta이나 Nb을 도핑하면 저항이 떨어진다는 점은 이전 연구로부터 많이 보고가 되었다. 특히 Ta을 TiO_2 도핑시킬 때ALD를 이용하여 film을 제작할 시 고용한이 10 at% 정도로 알려져 있다.[7, 15, 42] 그리고 Tantalum의 도핑 정도에 저항 값이 최저로 떨어짐을 증명한 바가 있다.[17, 43] 이에 관련된 내용은 그림 4.6에서 볼 수 있다.

그림 4.7 에서 볼 수 있듯이 solvo-thermal 방식을 이용하여 Ta doped TiO_2 를 합성하였다. 도핑 정도에 따른 영향을 분석하기 위해 Ta precursor의 양을 0 ~ 0.1 ml 까지 1 order 차이로 넣어 실험을 진행하였다. 전체적으로 볼 수 있듯이 TiO_2 nanorods 는 FTO 기판 위에서 수직한 방향으로 잘 성장 되었다. Un-doped TiO_2 (그림 4.7 (a)) 의 경우 nanorods 의 지름은 약 130 nm, 두께는 4 μm 정도로 성장 하였다. 그리고 Ta precursor의 양이 증가함에 따라 nanorod의 지름은 두꺼워지고 film의 두께는 작아지는 경향을 보였다. 위와 같은 morphology 의 변화는 solution 내의 isopropanol의 영향을 받은 것으로 예상된다. 이전 보고에서 같은

nonpolar solvent를 이용하여 TiO_2 nanorod 의 성장을 보고한 바로는 isopropanol 의 양에 따라 위와 같은 경향이 생기는 것을 보고한 바가 있다.[7]

Tantalum precursor의 양에 따른 Tantalum의 atomic percent를 구한결과 0 ~ 3.53 at% 로 측정이 되었으며 각 sample의 tantalum의 doping concentration을 측정하기 위해 ICP 분석을 진행하였으며 결과는 다음 그림 4.8과 같다. 처음 Tantalum의 atomic percent보다 샘플의 doping concentration 이 높게 측정된 이유는 solvo-thermal 방식으로 합성된 TiO_2 의 precursor의 소비가 Ta이 우선적으로 쓰여 용액에 있는 Ta의 비율보다 높게 나왔을 것이라 생각된다. Ta의 고용한은 보고된 값으로 10 at% 로 알려있으나 그 보다 낮은 값의 precursor를 넣었음에도 불구하고 이 실험의 경우 약 0.6 at% 에서 saturation 되는 결과를 얻을 수 있었다.

XRD 를 통한 상 분석에서는surface morphology 에서의 결과와 같은 경향을 볼 수 있다. 그림 4.9 에서 보듯이 모든 샘플에서 기판 $\text{FTO}(\text{SnO}_2$,

JCDPS#41-1446)을 확인할 수 있었고, rutile TiO_2 (JCDPS #21-1276)임을 확인할 수 있었다. Ta의 양이 증가하게 된 TiO_2 는 같은 합성 시간 동안에 다른 두께를 가졌다. 이는 XRD의 rutile TiO_2 의 (101) peak의 감소를 통해서 확인할 수 있었다. 이전보고에서 solution 내의 hydrochloric acid는 수화반응을 줄이는 역할을 하고 pH 를 맞추는 것으로 알려져 있다. 또한 Cl^- 이온은 crystal plane의 surface energy를 줄이기 위해 선택적으로 [001] 방향으로의 성장이 됨을 보였다.[25]XRD의 데이터에서 볼 수 있듯이 rutile TiO_2 와 기관과 관련된 피크를 제외한 다른 피크들은 관찰되지 않았고 부산물 역시 합성되지 않았다.

Rutile TiO_2 의 밴드 갭은 3.0 eV 로 알려져 있다.[44, 45] 그러므로 밴드갭 보다 큰 에너지인 410 nm 이하의 빛을 흡수 하게 되는데 실제로 도핑된 TiO_2 의 밴드갭을 측정 하기 위해 UV-VIS의 장비를 통해 A(absorbance)를 측정할 수 있었다. 측정된 absorbance는 다음과 같은 식 4.1 를 따른다.

$$\text{Absorbance}(A) = \frac{\alpha}{l}$$

$$(\alpha = \text{absorption coefficient}, l = \text{thickness}) \quad (4.1)$$

다음과 같은 Beer-lambert law 에 따라 단위 두께당 흡수할 수 있는 빛을 파장에 대해 plot 할 수 있다. 그림 4.9에서 보면 밴드 갭은 Un-doped 한것과 Ta-doped 의 시편에서 보고된 값과 큰 차이를 보이지 않았고, 밴드 갭의 엔지니어링 또한 눈에 띄는 변화가 없었다.

광 촉매의 전기 화학적 분석으로 three electrode system 을 이용하여 current density를 측정을 하였다. Electrolyte 로는 NaOH 1M 용액을 사용하였다. Scan 은 -1 V 에서 1 V 까지 50 mV^{-1} 의 속도로 스캔 하였다. Pt foil을 counter electrode 로서 사용을 하고 Ag/AgCl electrode 를 reference electrode 로 사용하였다. 광 촉매의 태양 빛을 내기 위해 xenon lamp에 1.5G filter를 이용하여 100 mWcm^2 의 세기로 빛을 비추어 주었다. 마지막으로는 측정된 Potential 를 pH 값을 보정하기 위해 Normal Hydrogen Electrode 값으로 치환을 해 주었다. 이는 아래 식 4.2를 기준으로 진행되었다.

$$E_{RHE}^0 = E_{Ag/AgCl}^0 + 0.197 + 0.0592 pH \quad (4.2)$$

NaOH 1M의 pH는 13.8이므로 계산결과 Ag/AgCl vs potential 기준으로 1.033 V 에서부터 전기분해가 일어나고 그 전 potential로 인해 생기는 current 는 물분해에 인한 효과라고 말할 수 있다. 광 촉매적 특성은 그림 4.11과 같다. 선으로 측정 된 부분은 빛을 비추어 주었을 때의 특성이고 대쉬 선으로 된 부분은 빛을 차단한 특성 그래프이다. Un-doped TiO₂ 에 비해 Ta-doped 한 TiO₂ 에서 향상된 특성을 가졌다. 이는 앞서 말했듯이 샘플의 conductivity가 향상 되었기 때문에 이 특성 또한 증가함을 볼 수 있었다. Doping concentration 의 경우 3번째와 4번째 시편에서 어느정도 saturation 되는 결과를 얻었는데 특성에서도 비슷한 경향을 보였다. 다음과 같은 식 4.3 을 통하여 광 촉매의 효율을 구할 수 있는데, 위 시편들의 효율은 다음 표 4.12 와 같다.

$$\eta_c = \frac{I \times (1.23 - V_{Bias})}{J_{light}} \quad (4.3)$$

Photo conversion efficiency 를 비교하였을 때 un-doped는 0.04%의 매우 작은 값을 보였고, 그에 비해 세 번째 샘플에서 가장 높은 값인 0.3 % 값을 가졌다. Un-doped TiO₂ 에 비해서 미세하게나마 open circuit voltage 값이 더 음의 값을 가졌으므로 이는 더 작은 값으로도 electron 의 생성이 되었음을 기대한다.

TiO₂ 광 촉매는 electrolyte 용액 안에서 앞 서 설명한 것과 같이 밴드 갭의 bending 이 생기게 되는데 이러한 bending은 광 촉매의 특성 향상에 큰 도움을 주는 역할을 한다.[21] TiO₂ 의 Schottky junction에 관한 대략적인 모식도는 그림 4.13 과 같다. 첫 번째로는 빛을 비추었을 때 생성된 electron 과 hole이 recombination이 되는 것을 막아주며 bending을 통한 potential 차이로 photo current 를 생성 할 수 있다. 이와 같은 bending, flat band potential과 carrier concentration 등은 Mott-Schottky 식 4.4 를 통해 구할 수 있다.[21, 46]

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N} \left(E - E_{fb} - \frac{k_b T}{q} \right) \quad (4.4)$$

(C_{sc} = capacitance of space charge layer, ϵ = relative permittivity, N = carrier concentration, q = elementary electric charge, E = applied potential, E_{fb} = flat band potential, k_b = Boltzman constant)

위 식 4.4과 Mott-Schottky plot 을 통해 구할 수 있고, 측정 결과는 그림 4.14에서 볼 수 있다. 위 분석을 통해 처음으로는 Mott-Schottky의 기울기의 양, 음에 따라 n-type과 p-type 으로 분석 할 수 있다. 두번째로는 slope를 통해 carrier concentration 을 구할 수 있고, 각 potential 에서 charge space layer를 계산 할 수 있다. 마지막으로는 $1/C_{sc}$ 이 0이 되는 것을 기준으로 flat band potential를 구할 수 있다. 위를 계산 하는 식은 다음과 같다.

$$\text{slope} = \frac{2}{\epsilon_o \epsilon q N} \quad (4.5)$$

$$d(\text{charge space layer}) = \frac{\epsilon_o \epsilon}{C_{sc}} \quad (4.6)$$

$$V_{fb} = V_{fb}^0 - \frac{RT \ln 10}{F} pH \quad (4.7)$$

Mott-Schottky plot과 위와 같은 계산을 통해 얻어진 결과는 그림 4.15와 같다. 계산된 결과 모두 n-type semiconductor로서 기존에 알려진 TiO_2 와 맞는 결과를 얻었다. Tantalum을 doping함으로써 conductivity가 향상되는 보고를 시작으로 연구를 시작했고[37, 47], conductivity는 carrier concentration의 비례하므로 carrier concentration의 상승을 기대하였다. 계산된 결과 마찬가지로 Un-doped TiO_2 는 $1.58 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 의 값을 가졌고 Tantalum의 precursor를 증가할수록 증가하였고, Surface morphology와 ICP 분석을 통해 얻은 doping concentration의 동향과 비슷한 3번 샘플에서부터 saturation 되는 패턴을 보였다. 이는 Tantalum이 doping되는 경우 mobility는 점점 줄어드는 경향을 보이고 결국은 conductivity는 3번째 샘플에서 최고의 값을 가진 후 그 이후로는 conductivity의 감소를 예상해 볼 수 있다. 이는 광 촉매적 특성에서도 관찰할 수 있는데 그림 4.11에서 보듯이 마지막 시편에서는 특성이 소량 감소한 것을 관찰할 수 있다. 그리고 bending의 정도인 flat band potential 또한 un-doped TiO_2 의 기존에 보고된 값인 -0.24 V 에 비해 Ta doped TiO_2 에서 -0.5 V 정도로 향상되었고, 빛 흡수의 해가 될 수 있는 space charge layer 또한 1.23 V vs

NHE 를 기준으로 감소하는 것을 보아 Tantalum을 도핑 시켰을 경우 conductivity가 증가 되었고, 이 향상된 값은 space charge layer와 flat band potential 의 향상을 야기하였다.

향상된 conductivity 가 electron과 hole의 recombination 의 어떠한 영향을 주는지 확인하기 위하여 빛을 쬔다 꺼서 생성되는 electron 대비하여 실제로 photo current의 흐름에 대비하여 recombination의 rate를 측정하였다. Potential의 차이를 두어 potential 별로 conductivity의 영향을 주는지 알아보았다. 아래의 그림 4.15 에서 볼 수 있다. -0.7 V 를 걸어 주었을 경우 un-doped 에 비해 Ta doped TiO_2 에서 생성된 electron도 많고 recombination도 많이 발생하였다. 이는 flat band potential 의 차이 때문에 이와 같은 경향을 보였고, 낮은 potential 에서는 conductivity의 영향이 매우 적었다. 그러나 potential 을 올리게 되면 가장 conductivity가 좋다고 예상되는 3 번 시편에서 재결합이 거의 일어나지 않게 되었고, 점차 다른 시편에서도 그러한 영향을 미치는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 conductivity는 낮은 potential 에서 보다 높은 potential 에서 선택적으로 더

크게 영향을 끼쳤다.

결과적으로 TiO_2 의 저항의 어느 영향을 끼쳤는지 알기 위해 4 point probe와 electrolyte 안에서의 저항은 impedance 분석을 통해 저항과의 비교를 해보았다. 다음 저항에 관한 그림 4.17 에서 볼 수 있다. 둘의 측정에서도 앞서 보였던 3 번째 시편 이후에서 saturation 되는 경향을 볼 수 있었다. 이전에 보고 된 바에 의하면 TiO_2 의 sheet resistance는 1giga ohm/sq으로 알려져있다.[48] 이 결과와 일치하게 4 point probe 에서도 관찰 되었고 Tantalum이 doping 됨에 따라서 1kilo ohm/sq 단위까지 떨어져 5 order 정도로 떨어지는 결과를 얻었다. 또 electrolyte 용액 상에서 측정된 resistance 역시 상당한 감소를 보였다.

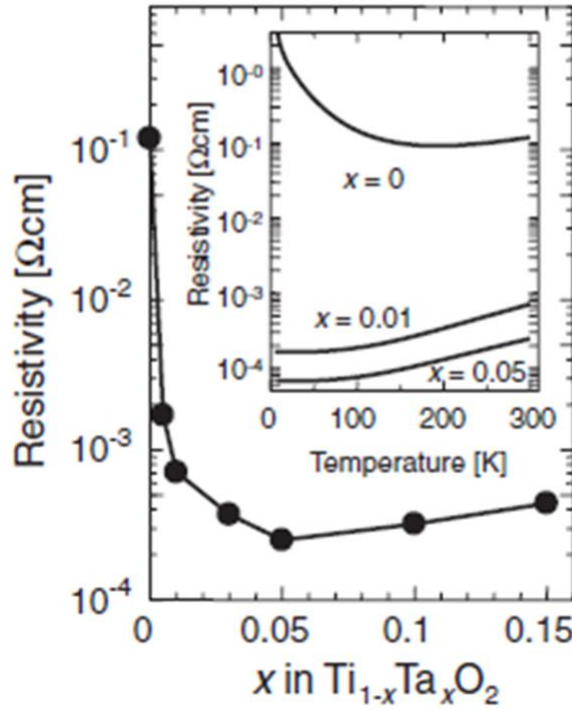
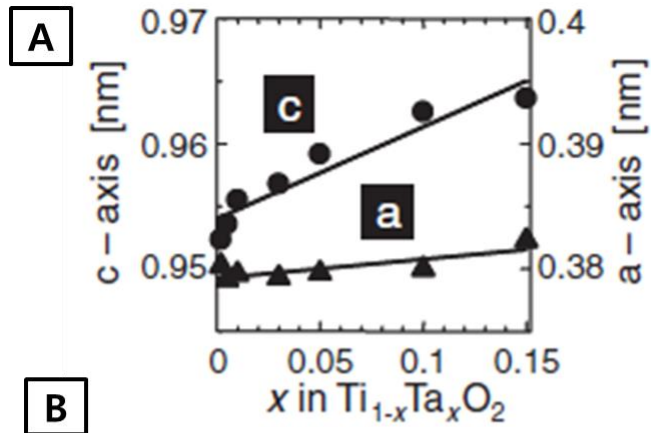


그림 4.6 (a) a-axis (triangles) and c-axis (circles) lengths of $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ thin films as functions of Ta content, (b) Resistivity of $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ at room temperature as a function of x. The inset shows resistivity vs temperature curves for $x = 0, 0.01$, and 0.05

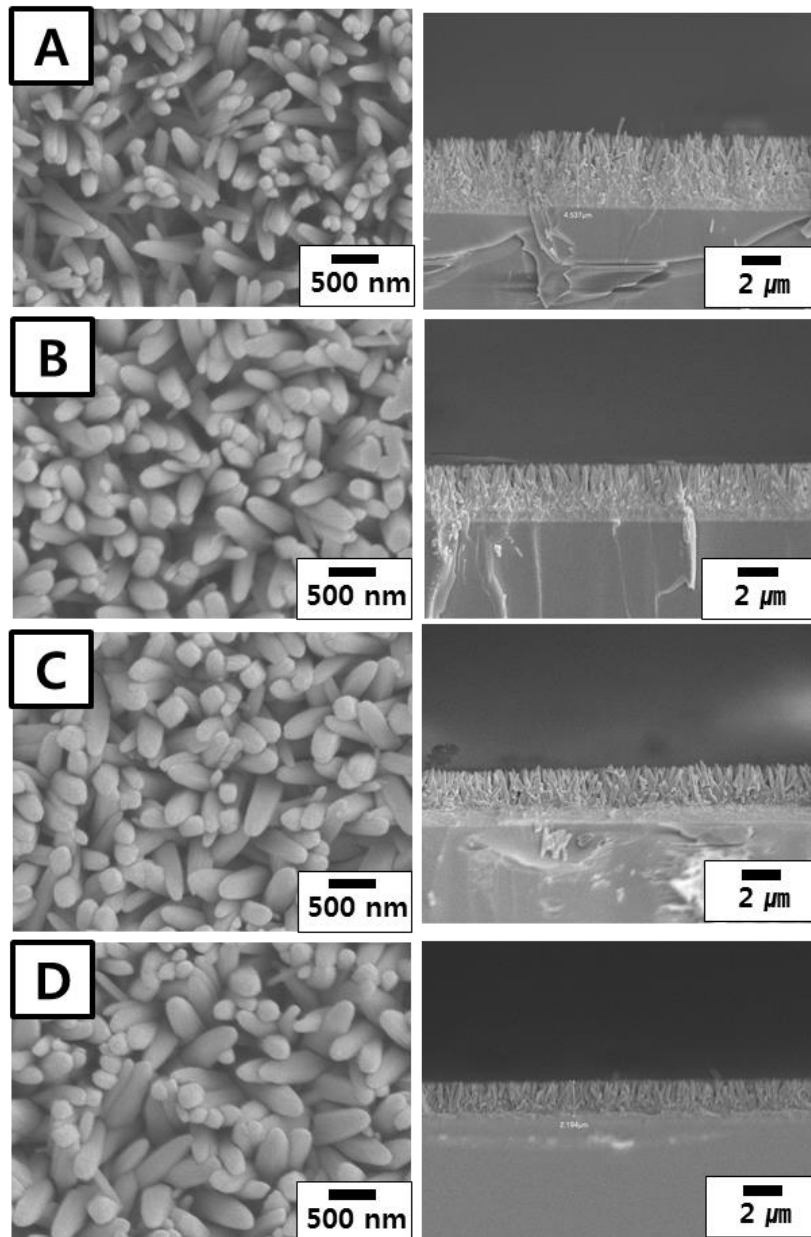


그림 4.7 Surface morphology of Ta doped TiO_2 with increasing Ta precursor
 (a) 0 ml, (b) 0.001 ml, (c) 0.01 ml, and (d) 0.1 ml

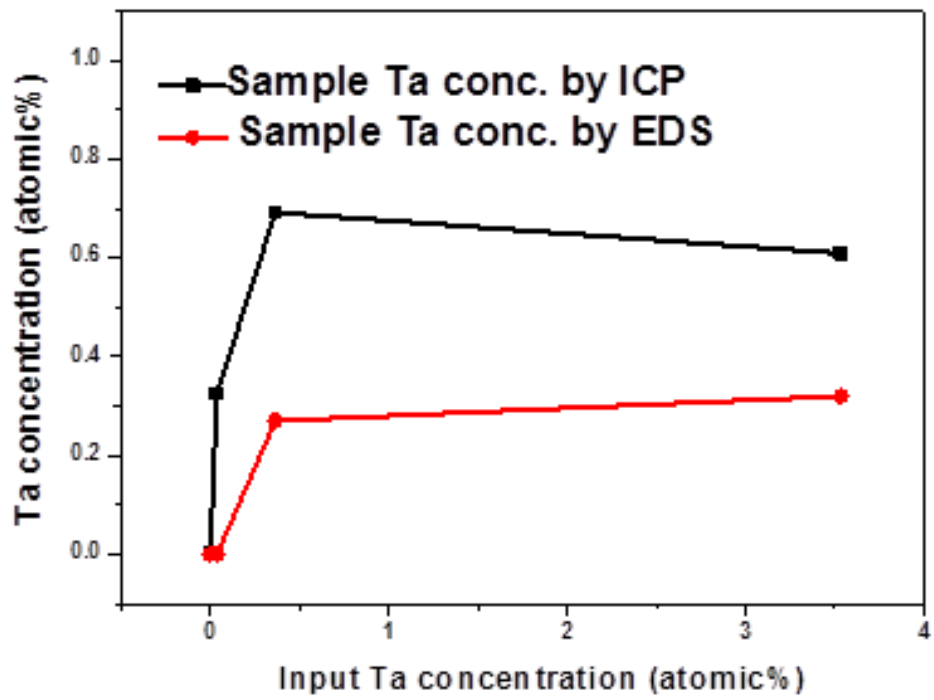


그림 4.8 (black line) Calculation of atomic percent with increasing Ta precursor and,
(blue line) ICP analysis of Ta doped TiO_2

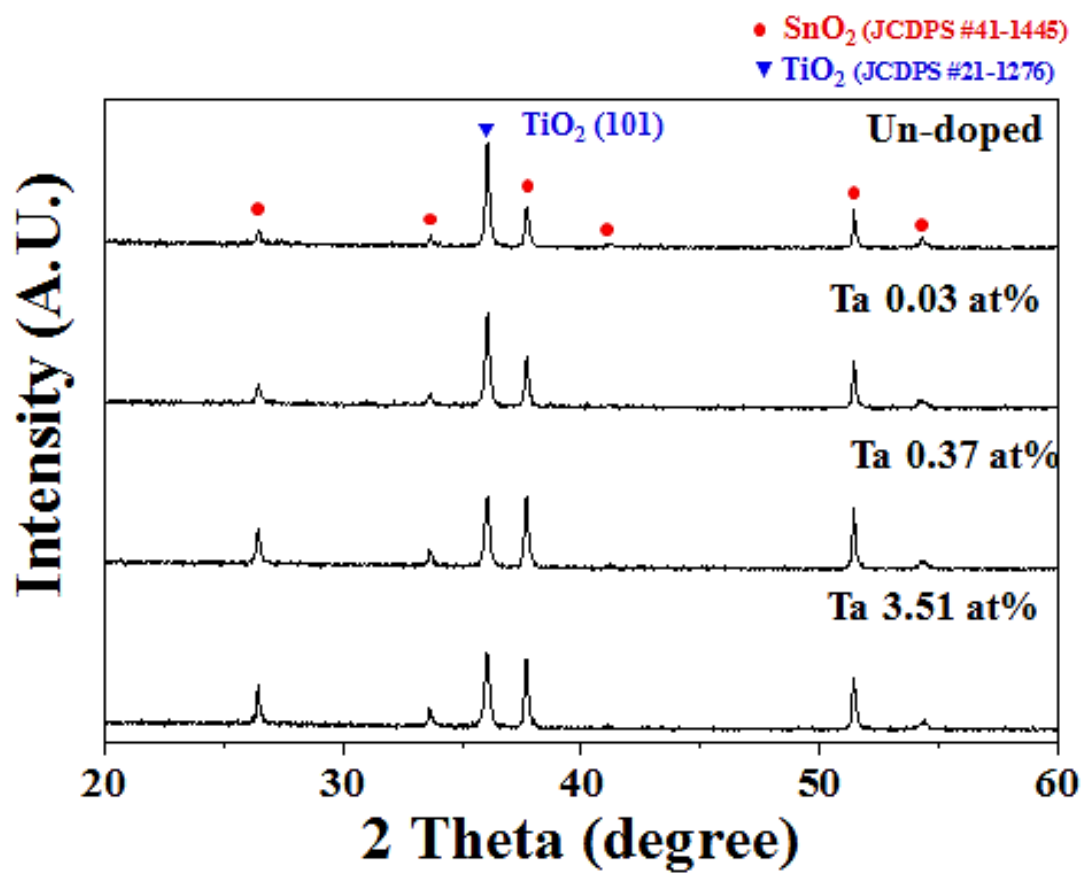
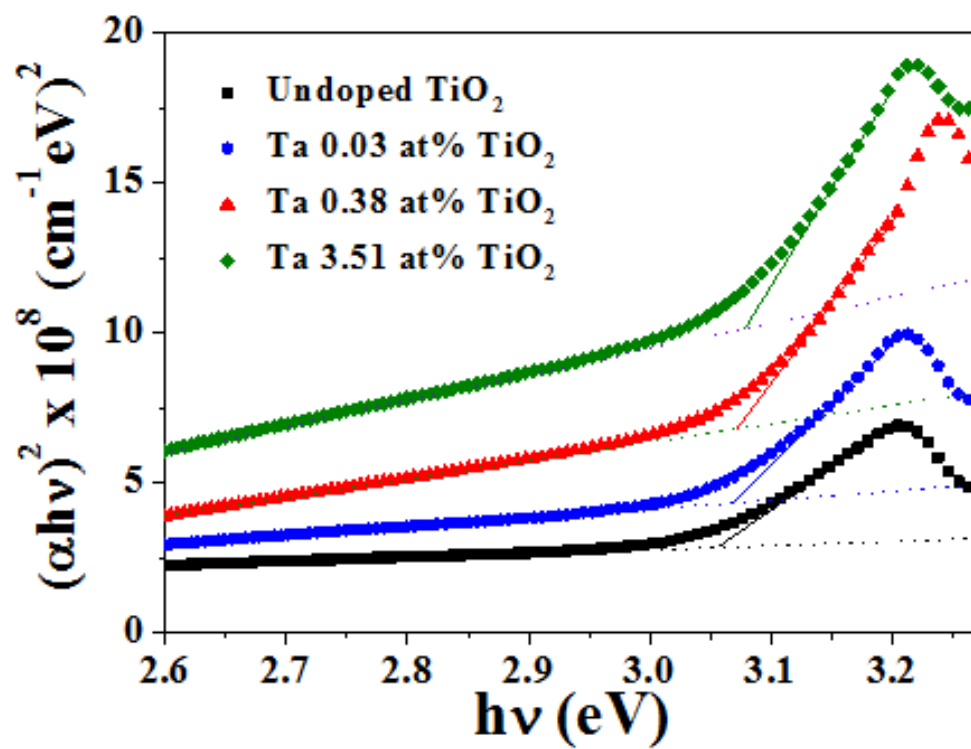


그림 4.9 (black line) Calculation of atomic percent with increasing Ta precursor and, (red line) ICP analysis of Ta doped TiO₂



Sample	Band gap (eV)
Reported TiO ₂	3.00
Un-doped	3.06
Ta 0.03 at%	3.07
Ta 0.38 at%	3.07
Ta 3.51 at%	3.08

그림 4.10 Calculated band gap of Ta doped TiO₂ by UV-VIS with increasing doping concentration

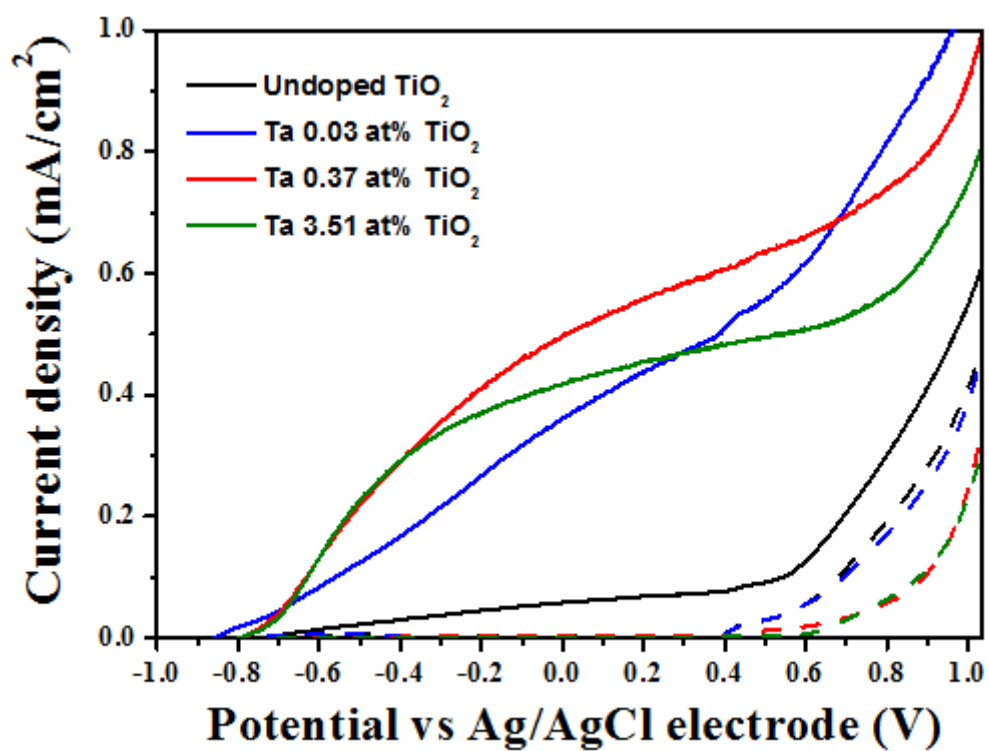


그림 4.11 Photo catalytic properties of Ta doped TiO_2 using Ag/AgCl reference electrode

Sample	Doping concentration (at%)	V _{OC} (V)	n(%)
#1	0	-0.728	0.04
#2	0.32	-0.858	0.17
#3	0.69	-0.785	0.3
#4	0.61	-0.796	0.28

표 4.12 Calculated photo conversion efficiency and measured open circuit voltage

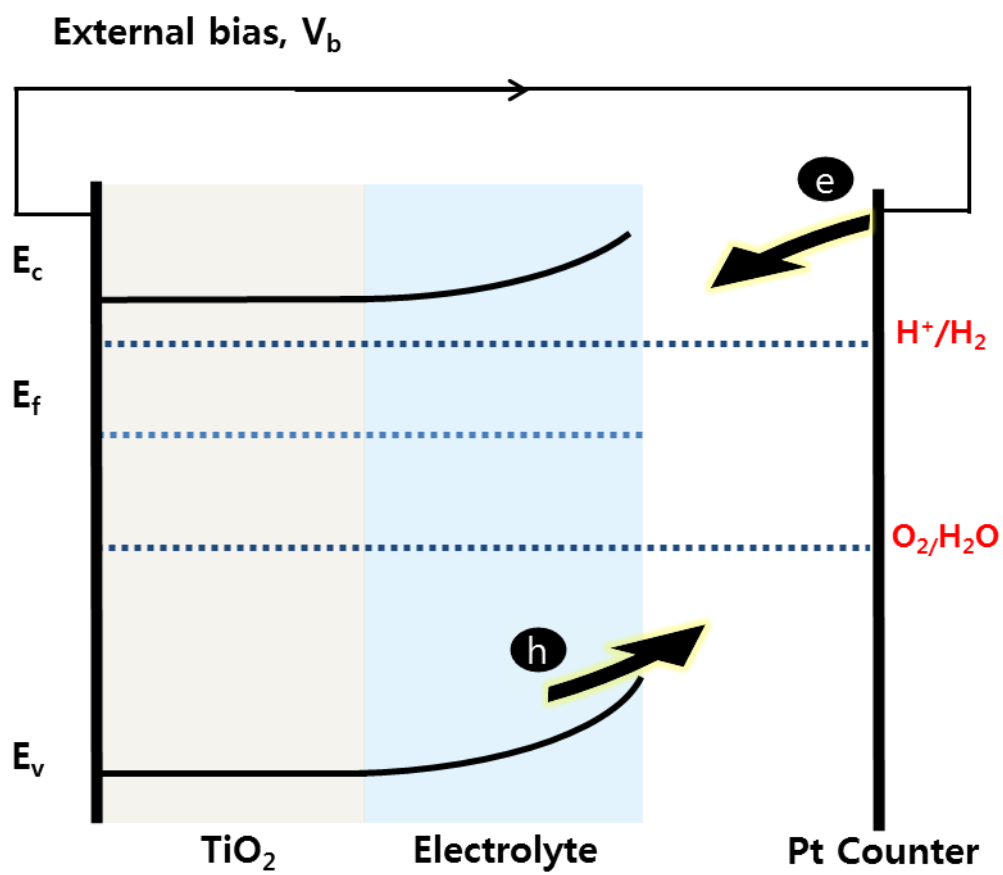


그림 4.13 Schematic formation of a Schottky junction in TiO_2 photoanode

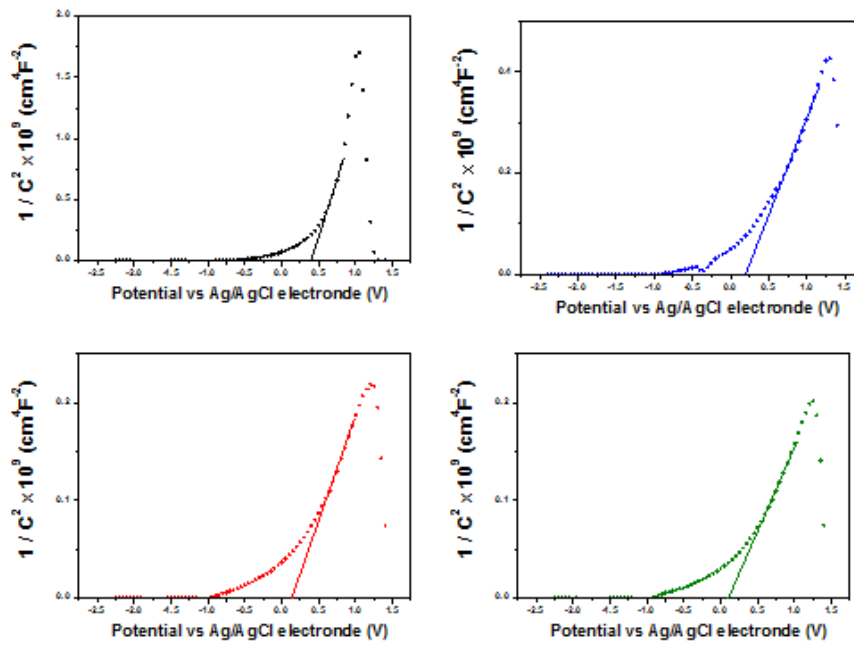
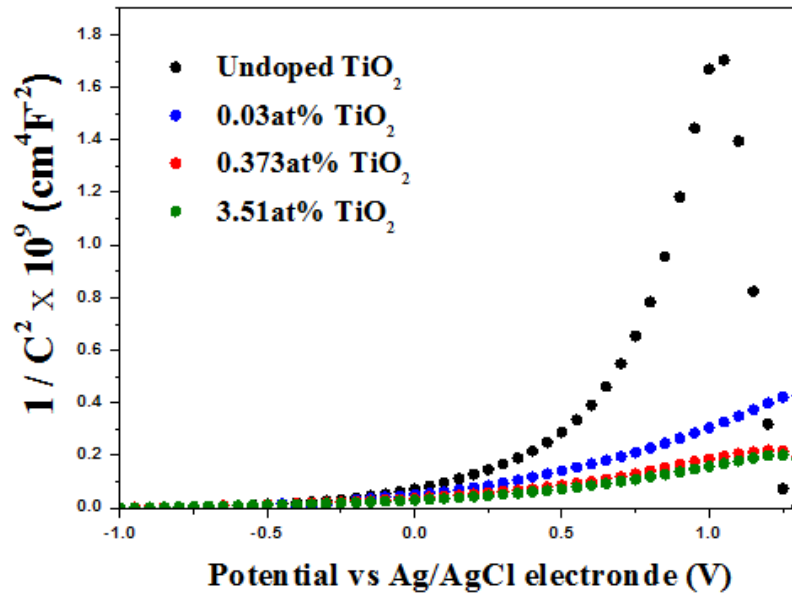


그림 4.14 Mott-Schottky plot of Ta doped TiO_2 on FTO

	Type	Carrier concentration	Space charge layer (d_{sc} at 1.23V vs NHE)	V_{fb} (vs NHE)
#1	n-type	$1.58 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.75 nm	-0.24 V
#2		$1.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.35 nm	-0.44 V
#3		$3.53 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.11 nm	-0.50 V
#4		$3.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.00 nm	-0.52 V

그림 4.15 Mott-Schottky plot and measured carrier concentration, space charge layer, and flatband potential

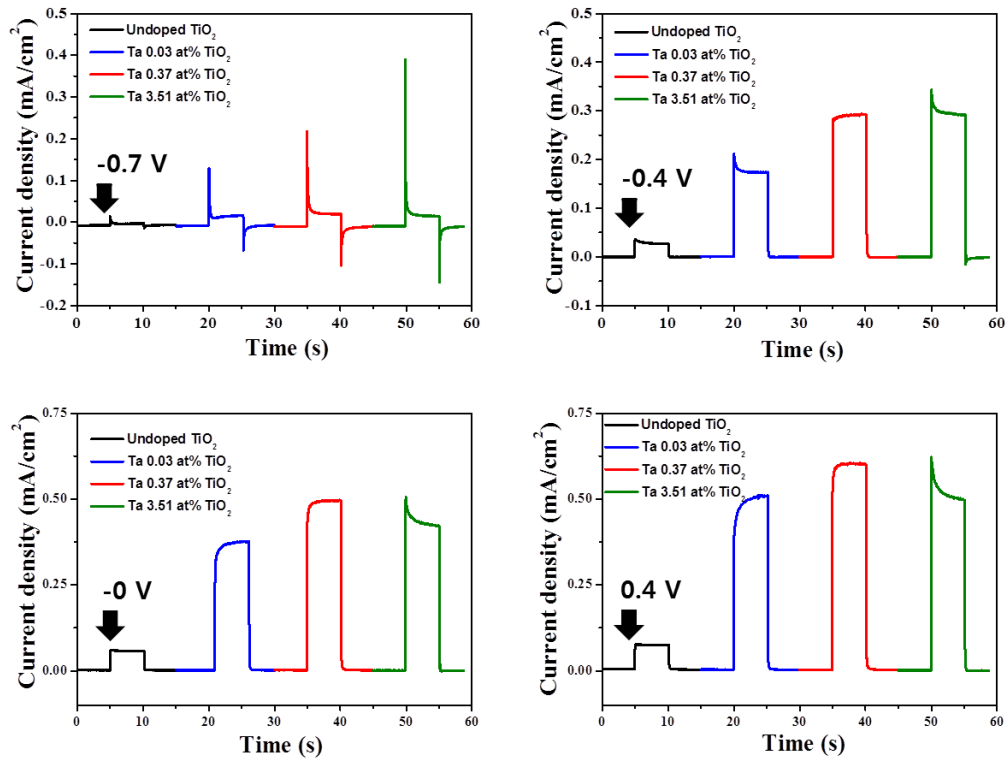


그림 4.16 J-E curve during the chopping illumination for un-doped and Ta doped TiO₂ at -0.7 V, -0.4 V, 0 V, 0.4 V

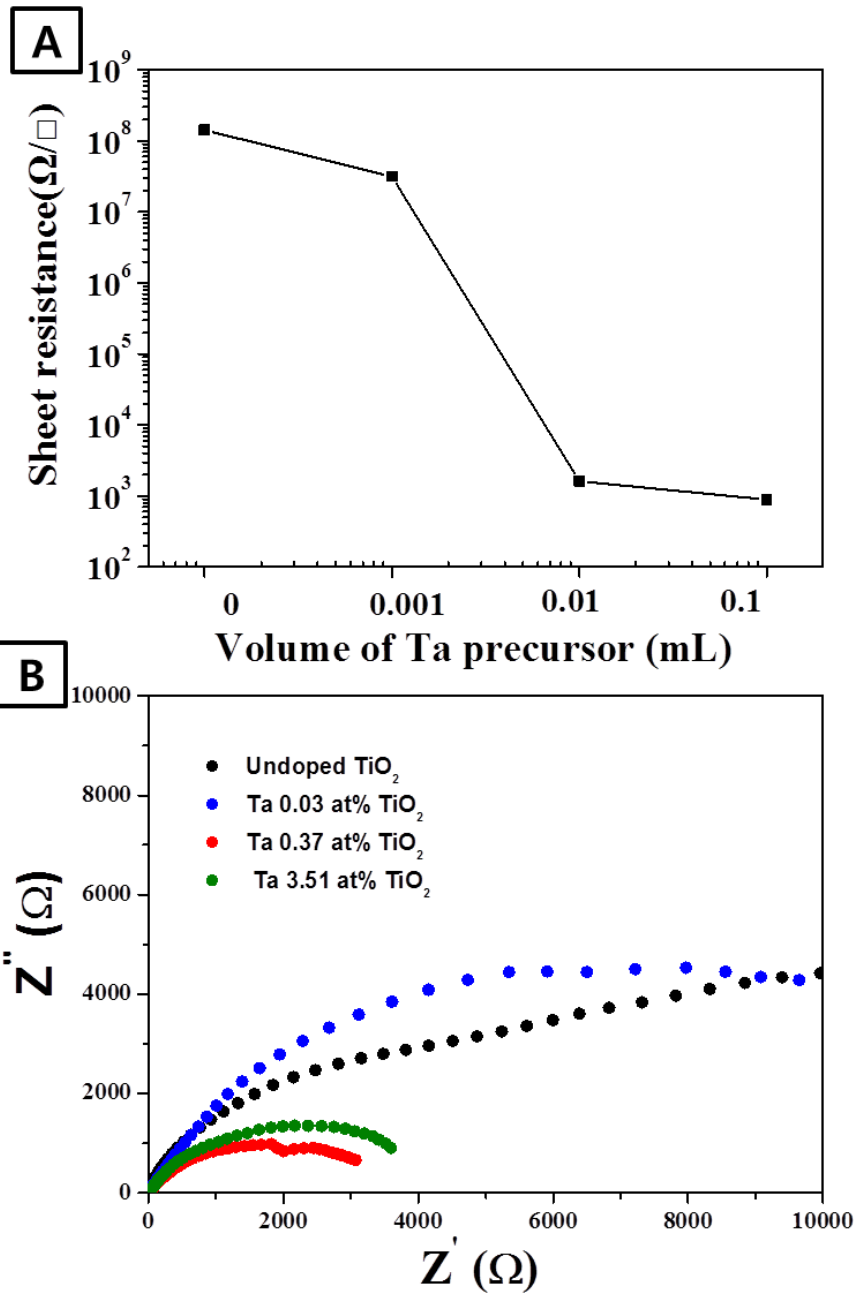


그림 4.17 (a) Sheet resistance measure by 4 point probe and (b) Nyquist plot for Ta doped TiO_2 at open circuit voltage

4.4 이중 접합에 의한 영향

Tantalum이 doped 된 TiO_2 의 더 큰 향상을 위해 Fe_2O_3 와의 이중접합을 하였다.[49, 50] Fe_2O_3 는 이론 효율이 16% 이상 되는 전망 있는 광 촉매이지만 photo current 를 위한 over potential 이 높은 편이고 hole diffusion length 가 타 물질에 비해 2~4 nm 정도로 매우 짧기 때문에 recombination 이 쉽게 생기는 단점을 가졌다. 이에 비교적 Fe_2O_3 에 비해 over potential이 작고 둘의 전기 화학적인 장점 때문에 여러 연구분야에서 사용된 바가 있다. [51]

그림 4.18 에서 볼 수 있듯이 Fe_2O_3 의 hole diffusion length 가 짧은 점을 보완하기 위해 Ta doped TiO_2 위에 nanoparticle 형식으로 이중접합을 시도 하였다. 앞 실험에서의 결과에 따라 Ta doped TiO_2 는 특성이 가장 향상되었던 시편의 조건을 사용하였고, 이에 대조군으로 un-doped TiO_2 위에 같은 조건으로 Fe_2O_3 를 접합 하는 실험을 진행하였다. 그림 4.18 에서 Ta: TiO_2 / Fe_2O_3 의 surface morphology를 확인 할 수 있다. FESEM 이미지에서 보이듯이 Ta doped TiO_2 의 표면에 nano particle 형식으로 합성한 Fe_2O_3 를 확인 할 수 있다. XRD 상분석

결과 Fe_2O_3 의 양이 매우 적어 detect 되지 않았으나 같은 조건으로 더 긴 6 시간의 공정으로 얻어진 시편의 상분석을 통해 간접적인 증거를 제시하였다(그림 4.19). 마지막으로 Fe_2O_3 와의 이중접합과 광전극 특성을 측정하였으나 기존에 알려진 것과 달리 Fe_2O_3 에서 corrosion이 일어나는 것으로 추정이 되며 corrosion이 일어나지 않는 조건을 잡는 실험을 필요로 한다. (그림 4.20)

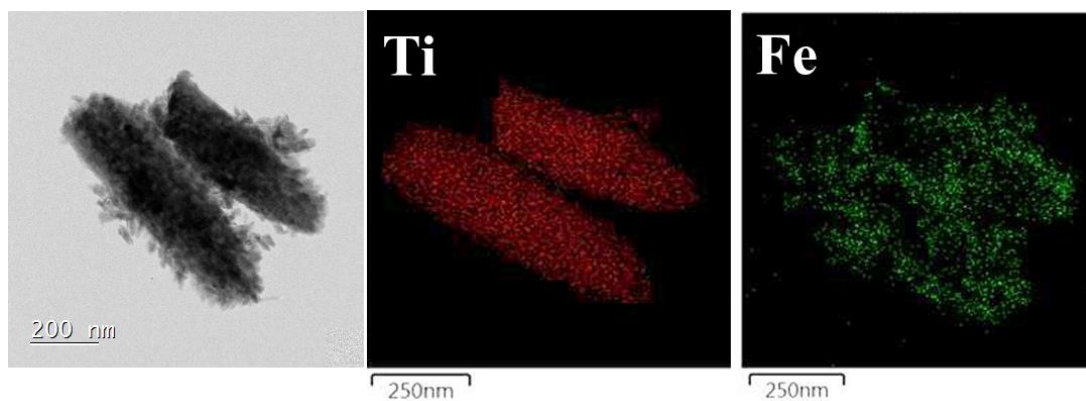
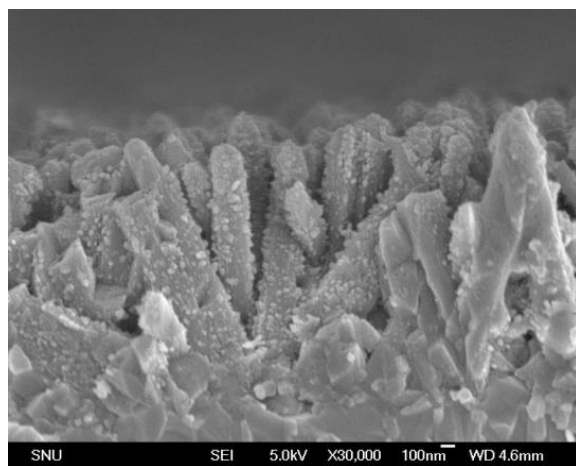
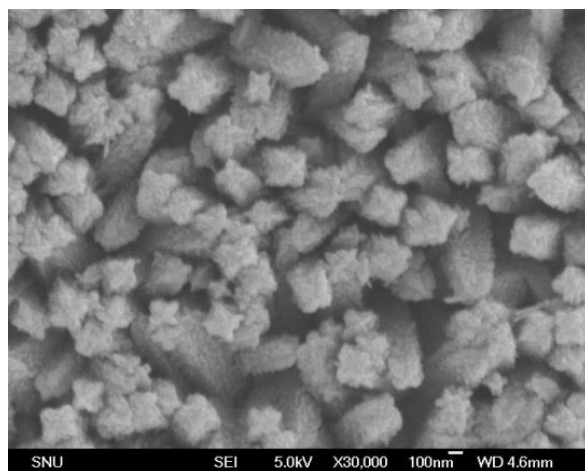


그림 4.18 Surface morphology of Ta:TiO₂/ Fe₂O₃

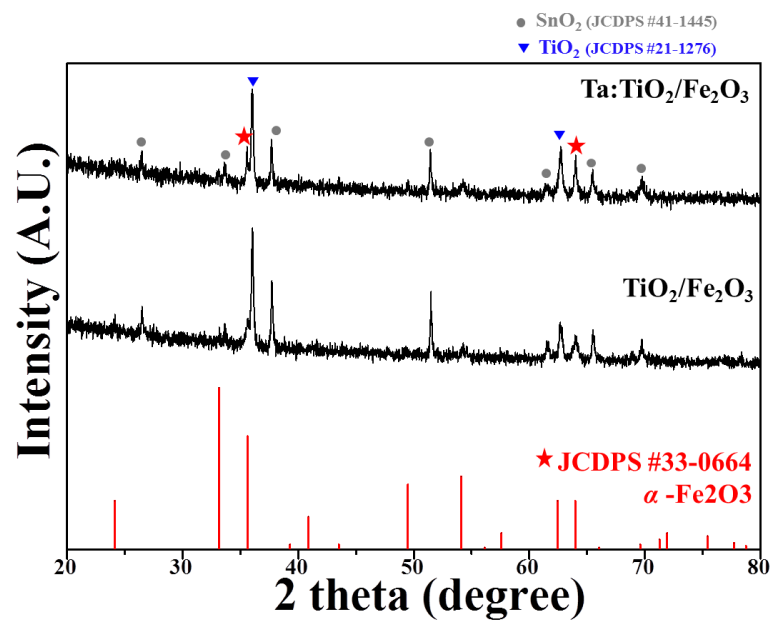


그림 4.19 Phase analysis of Fe₂O₃ using XRD

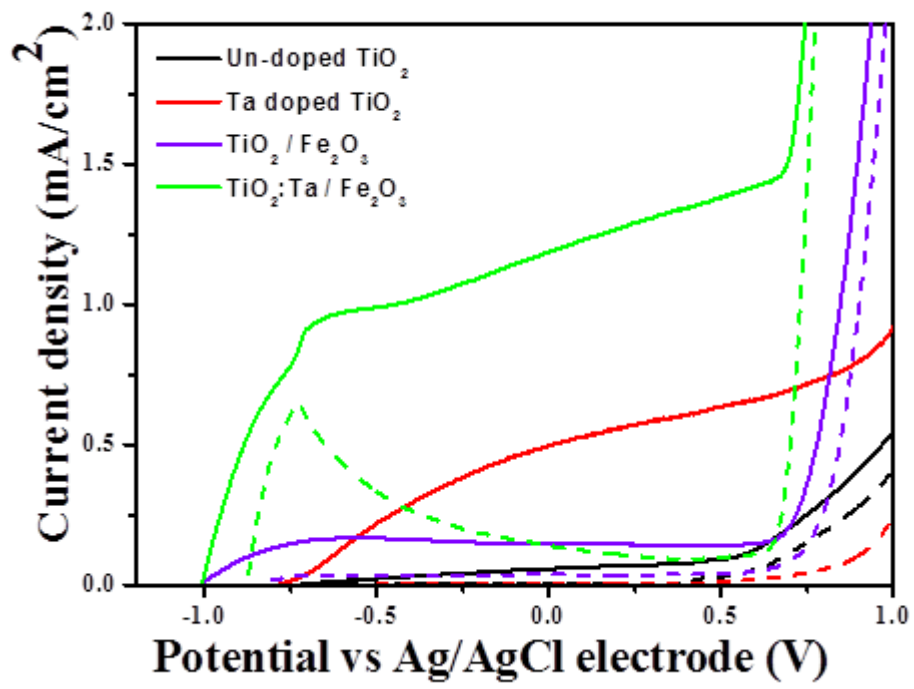


그림 4.19 J-E characterization of Ta:TiO₂/Fe₂O₃, and TiO₂ / Fe₂O₃ under illumination

5. 결 론

TiO₂ nanorod 를 FTO 기판 위에 non polar solvent 를 이용한 solvo-thermal 방식으로 성공적으로 합성 하였고 더 향상된 특성과 성장이 잘 되어 기판과의 접착을 가지는 조건을 찾기 위해 solution에 비율에 따른 최적의 surface morphology 를 실험에 거쳐 비교하였다. 또한 시간 제어를 통하여 시편의 두께를 조절 할 수 있었고 광 촉매적 특성이 가장 높은 값을 가지게 되는 조건을 찾아내어 Tantalum을 doped하는 실험을 진행하였다.

Ta precursor 의 양 조절을 하여 doping concentration 을 변화 시켰고 실험결과 0.6 at% 정도에서 saturation 되는 결과를 얻었다. 이후 surface morphology 와 phase analysis 에서도 특정 부분 이후 같은 경향을 보였다. Ta이 doped 되어 conductivity가 좋아짐을 보이기 위해 Mott-Schottky 분석을 하여 carrier concentration 을 계산하여 위와 같은 경향성이 보이는 이유에 대해 증거를 제시 할 수 있었다. 또 향상된 conductivity 가 potential 차이에 따라 electron과 hole 사이의 recombination에 어느 정도 영향을 주는지 실험 결과를 통해 낮은 potential 보다는 높은 potential 에서 큰

영향을 끼친다는 것을 실험을 통해 증명하였다. 마지막으로 실제 면 저항 및 electrolyte에서의 저항을 측정을 통해 Tantalum을 doped 하였을 때의 특성이 향상되는 결과의 원인을 이끌어 내었다.

Ta doped TiO_2 를 더 향상 시킬 수 있는 방향으로서 Fe_2O_3 와의 이종접합을 하는 아이디어를 제시 하였고 이론효율이 높은 Fe_2O_3 의 장점과 hole diffusion length 가 짧은 단점을 보완하기 위해 Ta doped TiO_2 에 nano particle 형식으로 이종접합 실험을 진행하였다. 이는 Ta doped TiO_2 에서 보다 밴드 갭을 줄여 더욱 효과적인 가시광선의 흡수와 더욱이 surface area 면에서도 더욱 좋아진 것이라고 예측된다. 최종적으로는 un-doped TiO_2 , Ta doped TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 Ta: $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 비교를 하여 광 촉매적 특성을 확인하였고 Fe_2O_3 의 corrosion이 일어나는 것을 확인하였고 앞으로의 추가실험을 필요로 하고있다.

6. 참 고 문 헌

1. Bard, A.J. and M.A. Fox, *Artificial Photosynthesis – Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen*. Accounts of Chemical Research, 1995. **28**(3): p. 141–145.
2. Sivula, K., F. Le Formal, and M. Gratzel, *Solar Water Splitting: Progress Using Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Photoelectrodes*. Chemsuschem, 2011. **4**(4): p. 432–449.
3. Liu, X., F.Y. Wang, and Q. Wang, *Nanostructure-based WO_3 photoanodes for photoelectrochemical water splitting*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(22): p. 7894–7911.
4. Xu, Y., et al., *Synthesis of ultrathin CdS nanosheets as efficient visible-light-driven water splitting photocatalysts for hydrogen evolution*. Chemical Communications, 2013. **49**(84): p. 9803–9805.
5. Fujishim.A and K.I. Honda, *Studies on Photosensitive Electrode Reaction .2. Evidence of Photosensitized Electrolytic Oxidation on TiO_2 Electrode from Ph Change of Electrolyte Solution*. Kog Kagaku Zasshi, 1971. **74**(3): p. 355–&.
6. Ni, M., et al., *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production*. Renewable

- & Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(3): p. 401–425.
7. Hoang, S., S.W. Guo, and C.B. Mullins, *Coincorporation of N and Ta into TiO₂ Nanowires for Visible Light Driven Photoelectrochemical Water Oxidation*. Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(44): p. 23283–23290.
 8. Das, C., et al., *Nb doped TiO₂ nanotubes for enhanced photoelectrochemical water-splitting*. Nanoscale, 2011. **3**(8): p. 3094–3096.
 9. Su, J.Z., et al., *Aqueous Growth of Pyramidal-Shaped BiVO₄ Nanowire Arrays and Structural Characterization: Application to Photoelectrochemical Water Splitting*. Crystal Growth & Design, 2010. **10**(2): p. 856–861.
 10. Leng, W.H., et al., *Electron Diffusion Length in Mesoporous Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrodes during Water Oxidation*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(6): p. 967–972.
 11. Oregan, B. and M. Gratzel, *A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films*. Nature, 1991. **353**(6346): p. 737–740.
 12. Dong, F., W.R. Zhao, and Z.B. Wu, *Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO₂ with 1D*

- nanostructure prepared by the nano-confinement effect.* Nanotechnology, 2008. **19**(36).
13. Sun, Z.Q., et al., *Morphology-controllable 1D-3D nanostructured TiO₂ bilayer photoanodes for dye-sensitized solar cells.* Chemical Communications, 2013. **49**(10): p. 966-968.
 14. Mali, S.S., et al., *Single-step synthesis of 3D nanostructured TiO₂ as a scattering layer for vertically aligned 1D nanorod photoanodes and their dye-sensitized solar cell properties.* Crystengcomm, 2013. **15**(28): p. 5660-5667.
 15. Balachandran, U. and N.G. Error, *Self-Compensation in Tantalum-Doped TiO₂.* Journal of Materials Science, 1982. **17**(4): p. 1207-1212.
 16. Sun, X.J. and H. Liu, *Response to Preparation and Characterization of Ce/N-Codoped TiO₂ Particles for Production of H₂ by Photocatalytic Splitting Water under Visible Light by Sun et al. (Catal Lett (2010) 135:219).* Catalysis Letters, 2010. **140**(3-4): p. 151-152.
 17. Osorio-Guillen, J., S. Lany, and A. Zunger, *Atomic control of conductivity versus ferromagnetism in wide-gap oxides via selective doping: V, Nb, Ta in anatase TiO(2).* Physical Review

- Letters, 2008. **100**(3).
18. Maeda, K. and K. Domen, *Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(18): p. 2655–2661.
 19. Maeda, K., *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments*. Journal of Photochemistry and Photobiology C–Photochemistry Reviews, 2011. **12**(4): p. 237–268.
 20. Kudo, A. and Y. Miseki, *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(1): p. 253–278.
 21. Kaneko, M., H. Ueno, and J. Nemoto, *Schottky junction/ohmic contact behavior of a nanoporous TiO₂ thin film photoanode in contact with redox electrolyte solutions*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2011. **2**: p. 127–134.
 22. Jing, D.W., et al., *Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(13): p. 7087–7097.
 23. Fermin, D.J., E.A. Ponomarev, and L.M. Peter, *A kinetic study of*

- CdS photocorrosion by intensity modulated photocurrent and photoelectrochemical impedance spectroscopy.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **473**(1–2): p. 192–203.
24. Fu, H., et al., *Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridization with C60.* Environ Sci Technol, 2008. **42**(21): p. 8064–9.
 25. Feng, X.J., et al., *Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications.* Nano Letters, 2008. **8**(11): p. 3781–3786.
 26. Sarker, S., et al., *Development of a highly efficient 1D/0D TiO₂ nanotube/n–CdTe photoanode: single–step attachment, coverage, and size control by a solvothermal approach.* Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(14): p. 4890–4893.
 27. Lin, Y.J., et al., *Semiconductor nanostructure–based photoelectrochemical water splitting: A brief review.* Chemical Physics Letters, 2011. **507**(4–6): p. 209–215.
 28. Antonelli, D.M. and J.Y. Ying, *Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol–Gel Method.* Angewandte Chemie–International Edition in English, 1995. **34**(18): p. 2014–

- 2017.
29. Ding, Z., et al., *Novel silica gel supported TiO(2) photocatalyst synthesized by CVD method*. Langmuir, 2000. **16**(15): p. 6216–6222.
 30. Chen, C.A., et al., *Growth and characterization of well-aligned densely-packed rutile TiO(2) nanocrystals on sapphire substrates via metal-organic chemical vapor deposition*. Nanotechnology, 2008. **19**(7).
 31. Wolcott, A., et al., *Photoelectrochemical Water Splitting Using Dense and Aligned TiO2 Nanorod Arrays*. Small, 2009. **5**(1): p. 104–111.
 32. Shankar, K., et al., *Recent Advances in the Use of TiO2 Nanotube and Nanowire Arrays for Oxidative Photoelectrochemistry*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(16): p. 6327–6359.
 33. Wang, G.M., et al., *Hydrogen-Treated TiO2 Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting*. Nano Letters, 2011. **11**(7): p. 3026–3033.
 34. Li, G.Z., et al., *Hydrogen Treated TiO2 Nanotube/Ti Photoanode and Its Photosplitting Water Property*. Rare Metal Materials and Engineering, 2013. **42**(11): p. 2341–2345.

35. Park, J.H., S. Kim, and A.J. Bard, *Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting*. Nano Letters, 2006. **6**(1): p. 24–28.
36. Khan, S.U.M., M. Al-Shahry, and W.B. Ingler, *Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂*. Science, 2002. **297**(5590): p. 2243–2245.
37. Altomare, M., et al., *Ta-Doped TiO₂ Nanotubes for Enhanced Solar-Light Photoelectrochemical Water Splitting*. Chemistry—a European Journal, 2013. **19**(19): p. 5841–5844.
38. Kronawitter, C.X., et al., *A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(10): p. 3889–3899.
39. Luo, J.S., et al., *TiO₂/(CdS, CdSe, CdSeS) Nanorod Heterostructures and Photoelectrochemical Properties*. Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(22): p. 11956–11963.
40. Ferraz, L.C.C., et al., *Vertically Oriented Iron Oxide Films Produced by Hydrothermal Process: Effect of Thermal Treatment on the Physical Chemical Properties*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(10): p. 5515–5523.
41. Liu, B. and E.S. Aydil, *Growth of Oriented Single-Crystalline*

- Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(11): p. 3985–3990.
42. Traversa, E., et al., *Sol-gel processed TiO₂-based nano-sized powders for use in thick-film gas sensors for atmospheric pollutant monitoring*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2001. **22**(1-2): p. 167–179.
 43. Gillispie, M.A., et al., *Sputtered Nb- and Ta-doped TiO₂ transparent conducting oxide films on glass*. Journal of Materials Research, 2007. **22**(10): p. 2832–2837.
 44. Umebayashi, T., et al., *Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(3): p. 454–456.
 45. Morikawa, T., et al., *Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 2001. **40**(6A): p. L561–L563.
 46. Raja, K.S., et al., *Photo-electrochemical hydrogen generation using band-gap modified nanotubular titanium oxide in solar light*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(2): p. 1450–1457.
 47. Lee, K. and P. Schmuki, *Ta doping for an enhanced efficiency of TiO₂ nanotube based dye-sensitized solar cells*. Electrochemistry

- Communications, 2012. **25**: p. 11–14.
48. Toyosaki, H., M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Electrical properties of Ta-doped SnO(2) thin films epitaxially grown on TiO(2) substrate*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(13).
 49. Kim, B.R., et al., *Effect of TiO2 supporting layer on Fe2O3 photoanode for efficient water splitting*. Progress in Organic Coatings, 2013. **76**(12): p. 1869–1873.
 50. Noh, E., et al., *Enhanced Water Splitting by Fe2O3–TiO2–FTO Photoanode with Modified Energy Band Structure*. Scientific World Journal, 2013.
 51. Memar, A., C.M. Phan, and M.O. Tade, *Influence of surfactants on Fe2O3 nanostructure photoanode*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(22): p. 16835–16843.

Abstract

As the fossil fuel causes an environmental pollution, there is an increasing demand for the clean energy production. Above all, hydrogen is known to be a renewable, sustainable and eco-friendly energy source. Therefore, there is a great interest in the development of economic methods for the production of hydrogen. Since the first suggest by Fujishima and Honda on the photo-electrochemical water splitting on a TiO_2 electrode, the photo-catalytic water splitting has become an alternative method for production of hydrogen by using solar energy.

Many semiconductor photo catalysts such as TiO_2 , ZnO , WO_3 , and Fe_2O_3 have all been applied for water splitting with various structures. Among various metal oxides, TiO_2 has been widely used due to its abundance, chemical resistance in acid and alkali, nontoxicity, low cost, easy to control morphology, and long-term stability against photo and chemical corrosion. However, the photo-catalytic properties of pure TiO_2 for water splitting has drawbacks because of its relatively wide band gap to absorb visible light, and high

resistance which cause the recombination of electron and hole.

In this study, solvo-thermal synthesis with non-polar solvent is carried out in order to fabricate highly uniform and thin Ta doped TiO_2 nanorods with high density. Through the nonpolar solvent, we achieve single crystal, rutile TiO_2 nanorods which are vertically oriented on a FTO substrate. Also, we designed Ta: $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ to achieve efficient solar water splitting.

Keywords: Photo catalyst, Water splitting, Ta doped TiO_2 , Conductivity, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ photo anode

Student number: 2012-23149